



Bordipyrromethene und weitere metallfreie Verbindungen für nicht-wässrige Redox-Flow-Batterien

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Niklas Arne Heiland
aus Hamburg

1. Referent: Professor Dr. Uwe Schröder
2. Referent: Professor Dr. Martin Bröring
3. Referent: Professor Dr.-Ing. Thomas Turek

eingereicht am: 28.11.2016

mündliche Prüfung (Disputation) am: 04.04.2017

Druckjahr 2017

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Heiland, N.; Piescheck, M.; Schröder, U. An Anionic Non-Aqueous Single Substance Redox Flow Battery Based on Triiodide. *International Journal of Electrochemical Science* **2016**, *11*, 9254–9264.

Tagungsbeiträge

Heiland, N. Molecular energy storage: Towards a BODIPY-based redox flow battery. Vortrag L2. 6. Braunschweiger Jungchemikertagung 2015 Braunschweig, 16.04.2015.

Heiland, N. Synthetic molecules as energy carriers in redox flow batteries. Vortrag O1. *ECHEMS 2015* Bad Zwischenahn, 15.06.2015.

Posterbeiträge

Heiland, N.; Bröring, M.; Schröder, U. Towards a Metal-Free Redox Flow Battery: Electrolysis Studies of BODIPYs. Poster. 5. Braunschweiger Jungchemikertagung 2014 Braunschweig, 15.04.2014.

Heiland, N.; Bröring, M.; Schröder, U. Towards a Metal-Free Redox Flow Battery: Electrolysis Studies of BODIPYs. Poster A022. *Electrochemistry 2014* Mainz, 22.09.2014.

Piescheck, M.; Heiland, N.; Schröder, U. The iodine based redox flow battery. Poster P10. 7. Braunschweiger Jungchemikertagung 2016 Braunschweig, 07.04.2016.

Piescheck, M.; Heiland, N.; Schröder, U. The triiodide based redox flow battery. Poster A020. *Electrochemistry 2016* Goslar, 26.09.2016.

Danksagung

Ich danke
der Deutschen Bundes-
stiftung Umwelt für
das Promotions-
stipendium.



Danke, Manja mei-
ne WGs Sylvia Jenny Mama Papa
Insa Nienke Jannik Tom Steffen
und alle ecapios, Freund*innen
und Tänzer*innen da draußen.
Ihr habt meinen Alltag er-
hellert und erfüllt mich
mit Leben.



Uwe Mathias Nina Camilla
Tom Nina Christiane Jonas Igor Tati Seb
Basti Jola Clemens Martin Miguel Richard Nico
Bernd Maria Keith Christopher André Sola Hilke
Robert Waldi Peter und Seb. Danke für Austausch.
Unterstützung. Ehrlichkeit. Beratung. Rücksicht.
Kritik. Witze. Die produktive Zusammenarbeit.
Betreuung. Dialog. Diskussion. Basteln. Kor-
rektur. Essen. Ideen. Leihgaben. Quatsch.
Lachen. Hilfe. Geduld. Danke, Uwe,
dass du mich in meinen Ideen
und Vorhaben immer
bestärkt hast.



Du bist der Fluss, nicht das Floß

(Käptn Peng)

Abstract

The share of fluctuating renewable energy sources increases within the electricity mix worldwide. This demands for low-cost, environmentally benign large scale electricity storage. Among others, redox flow batteries (RFBs) are prospective candidates to meet this demand.

In recent years, synthetic compounds as energy carriers in redox flow batteries received increasing attention. Major prospects of this approach are flexibility, sustainability and price. Using non-aqueous solvents additionally enables higher cell voltages. However, using molecular compounds instead of transition metal ions comes with new challenges such as side reactions and lower solubility. Finding compounds in combination with suitable electrodes, supporting electrolytes and membranes, which combine all of the aspects above is an appealing task, yet progress has mainly been achieved at the expense of giving up the concept of a single compound (or center atom) in both half cells.

This study aims at examining metal-free compounds as active species in a non-aqueous redox flow battery. Above all, a boron dipyrin (BODIPY) derivative has been scrutinized. In simple cyclic voltammograms, it exhibits two quasireversible redox events 2.2 V apart, rendering it a potent candidate for a high-voltage single-species redox-flow battery.

Additional controlled potential experiments proved the stability of the radical anion, but also revealed follow-up reactions of the cation. Both findings have been further investigated by bulk electrolysis in a divided cell. The side products of the oxidative electrolysis of the BODIPY have been isolated and identified. Further BODIPY derivatives, anthraquinone, *N,N,N,N*-tetramethylphenylenediamine, 5,10-dihydro-5,10-dimethylphenazine and triiodide were analyzed in a lesser depth. The work encompasses investigations on suitable flow cells, membranes, electrodes and supporting electrolytes for non-aqueous RFBs in general and for those based on BODIPYs in particular.

The study comprises new or revised methods and tools which are highlighted as digressions. These are (1) a MATLAB®-script for semi-automated Koutecký-Levich and Tafel analyses, (2) a combined electrolysis and cyclic voltammetry experiment for quick determination of chemical reversibility, and (3) a chronoamperometric experiment for the determination of the active surface area of an electrode.

Zusammenfassung

Um die Energiewende am Strommarkt umzusetzen, ist es unerlässlich, die Wind- und Solarenergie weiter auszubauen. Mit zunehmendem Anteil dieser fluktuierenden Energiequellen steigt der Bedarf an kostengünstigen und umweltschonenden großen Stromspeichern. Dafür kommen unter anderem Redox-Flow-Batterien in Frage.

In den letzten Jahren wurden zunehmend metallfreie Verbindungen auf ihre Eignung als redoxaktive Spezies in Redox-Flow-Batterien hin untersucht und als Alternative zum gängigen Vanadium-Elektrolyten vorgeschlagen. Dieser Ansatz verspricht Flexibilität in den Materialeigenschaften sowie eine umweltschonende und kostengünstige Herstellung des Redoxelektrolyten. In Verbindung mit nicht-wässrigen Lösungsmitteln sind zusätzlich deutlich höhere Zellspannungen als bislang möglich. Mit den Möglichkeiten, welche die Strukturvielfalt molekularer Verbindungen bietet, gehen jedoch neue Herausforderungen einher, beispielsweise unerwünschte Nebenreaktionen. Redoxaktive Verbindungen und dazu passende Elektroden, Grundelektrolyte und Membranen zu finden, die alle genannten Eigenschaften vereinen ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Bislang wurden die Fortschritte auf diesem Gebiet vor allem unter Aufgabe des in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie verwirklichten Konzepts der symmetrischen Batterie erzielt, bei dem im Anolyten und im Katholyten jeweils in situ ineinander überführbare Redoxspezies zum Einsatz kommen.

Diese Arbeit zielt auf die Untersuchung metallfreier Verbindungen als redoxaktive Spezies in nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterien ab. Allen voran wurde ein Bordipyrrromethen-Derivat (BODIPY) untersucht. In einfachen Cyclovoltammogrammen beträgt der Abstand der beiden Redoxpotentiale auf der Potentialskala mehr als 2 V, was diese Verbindung zu einem vielversprechenden Kandidaten für eine symmetrische Redox-Flow-Batterie mit hoher Zellspannung macht. Zusätzliche elektroanalytische Experimente bestätigten die Stabilität des Radikalanions, wiesen im Falle der Radikalkationenbildung aber auf unerwünschte Folgereaktionen hin. Beide Befunde wurden durch Elektrolyse des Redoxelektrolyten in einer geteilten Zelle weitergehend untersucht. Die Nebenprodukte der Oxidation des BODIPYs wurden isoliert und identifiziert. In geringerem Umfang wurden weitere Bordipyrrromethene, Anthrachinon, *N,N,N,N*-Tetramethylphenylendiamin, 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin und Triiodid charakterisiert. Als einzige der untersuchten Verbindungen eignete sich Triiodid als aktive Spezies einer symmetrischen Redox-Flow-Batterie. Zusätzlich zu den Redoxelektrolyten widmet sich die Dissertation der Auswahl geeigneter Zellen, Membranen, und Grundelektrolyte für Untersuchung und Betrieb nicht-wässriger Redox-Flow-Batterien im Labormaßstab.

Die Arbeit enthält neue und überarbeitete Methoden und Hilfsmittel der Elektrochemie, welche als Exkurse hervorgehoben werden. Konkret sind dies (1) ein MATLAB®-Skript für weitgehend automatisierte Koutecký-Levich- und Tafel-Analysen, (2) ein kombiniertes Elektrolyse-Cyclovoltammetrie-Experiment für die schnelle Bestimmung der chemischen Reversibilität und (3) ein chronoamperometrisches Experiment zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche einer Elektrode.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnisse	10
Abkürzungsverzeichnis	10
Formelzeichenverzeichnis	12
Abbildungsverzeichnis	14
Tabellenverzeichnis	16
 1. Einleitung	 17
1.1. Motivation	17
1.2. Nicht-wässrige Elektrochemie	19
1.3. Redox-Flow-Batterien	20
1.3.1. Funktionsweise	20
1.3.2. Komponenten und Leistungsparameter	20
1.3.3. Stand der Forschung	23
 2. Referenzelektroden und Elektrochemische Zellen	 29
2.1. Referenzelektroden	29
2.2. Analysezellen	30
2.2.1. Einfacher Dreielektrodenaufbau	30
2.2.2. Zellen für rotierende Elektroden	31
2.2.3. Zellen für Membranuntersuchungen	32
2.3. Elektrolysezellen	33
2.3.1. Batch-Elektrolysezelle	33
2.3.2. Durchflusszellen	34
2.3.3. Zellen abdichten	35
 3. Redoxaktive Spezies	 37
3.1. Grundlagen	37
3.1.1. Bordipyromethen (BODIPY)	37
3.1.2. Elektrochemische Methoden	40
3.1.3. Reversibilität	44
3.2. <i>Exkurs: MATLAB-basierte Auswertung von RDE-Daten</i>	45
3.3. <i>Exkurs: Elektrolyse-Cyclovoltammetrie</i>	47
3.4. Materialien und Methoden	48
3.5. Ergebnisse BODIPY-1	54
3.5.1. Frühe Ladeversuche	54
3.5.2. Elektrochemische Kenngrößen	55
3.5.3. Reversibilität der Reduktion	64
3.5.4. Reversibilität der Oxidation	68

3.5.5. Weitere BODIPY-Derivate	73
3.6. Weitere Redoxpaare	74
3.6.1. Anthrachinon, <i>N,N,N,N</i> -Tetramethylphenylendiamin und 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin	75
3.6.2. Triiodid	82
3.7. Zusammenfassung und Diskussion	85
4. Lösungsmittel und Materialverträglichkeit	88
4.1. Materialien und Methoden	89
4.2. Ergebnisse und Diskussion	89
5. Membran	92
5.1. Grundlagen	92
5.1.1. Anforderungen	92
5.1.2. Stand der Forschung	92
5.1.3. Bestimmung der Permeabilität	93
5.1.4. Materialien und Methoden	94
5.2. Ergebnisse	97
5.2.1. Elektrolytaufnahme und Ionenaustauschkapazität	97
5.2.2. Widerstände	98
5.2.3. Permeabilitäten	101
5.3. Diskussion und Ausblick	102
6. Elektroden	105
6.1. Materialien und Methoden	106
6.2. Ergebnisse und Diskussion	107
7. Exkurs: Chronoamperometrische Bestimmung von Elektrodenoberflächen	109
7.1. Grundlagen	109
7.2. Materialien und Methoden	111
7.2.1. Auswertung von Chronoamperogrammen	113
7.3. Ergebnisse und Diskussion	114
8. Fazit	125
A. Anhang	128
A.1. Analysedaten	128
A.1.1. Fraktion 1: BODIPY-1	128
A.1.2. Fraktion 2: Dimer	130
A.1.3. Fraktion 3: Acetonitril-Addukt	131
A.1.4. Fraktion 4: BF_2 -freies BODIPY-1	133
A.2. Fotos der Platin-Drahtelektroden	134
A.3. MATLAB-Skripte	135
Literaturverzeichnis	158

Verzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
15D3GAQ	1,5-Bis(2-(2-(2methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)anthracen-9,10-dion
23DDB	2,3-Dimethyl-1,4-dimethoxybenzol
25DDB	2,5-Dimethyl-1,4-dimethoxybenzol
AE	Arbeitselektrode
AEM	Anionenaustauschermembran, <i>anion exchange membrane</i>
AN	Acetonitril
AQ	Anthrachinon
BC3FEPT	3,7-Bis(trifluoromethyl)-N-ethylphenothiazin
BN	Benzonitril
BODIPY	Bordipyrromethen
CEM	Kationenaustauschermembran, <i>cation exchange membrane</i>
CPQ	(1S)-(+)-Campherchinon
CV	Zyklovoltammetrie/Zyklovoltammogramm, <i>cyclic voltammetry</i>
DB-134	Disperse Blue 134
DBBB	2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzol
DBMMB	2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1-methoxy-4-[2'-methoxyethoxy]benzol
DCM	Dichlormethan
DEC	Diethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMPZ	5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie, <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
EMC	Ethylmethylcarbonat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
Fc	Ferrocen
FcBF ₄	Ferroceniumtetrafluoroborat
FFKM	Perfluorkautschuk
FKM	Fluorkautschuk
FL	9-Fluorenon
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
GE	Gegenelektrode
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Abkürzung	Bedeutung
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital, <i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
<i>i</i> -PrOH	2-Propanol
IAAC	Institut für Anorganische und Analytische Chemie
IEC	Ionenaustauschkapazität, <i>ion exchange capacity</i> [mol g ⁻¹]
IEC _{app}	Scheinbare Ionenaustauschkapazität [mol g ⁻¹]
IIR	Isobuten-Isopropen-Butylkautschuk
IÖNC	Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie
IR	Infrarot(spektroskopie)
LSV	Gleichstromvoltammetrie, <i>linear sweep voltammetry</i>
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M-TEMPO	4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrum
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode, <i>normal hydrogen electrode</i>
NMP	<i>N</i> -Methylphthalimid
NMR	Kernspinresonanz(spektroskopie), <i>nuclear magnetic resonance</i>
O-TEMPO	4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
P(BODIPY-TAS)	Poly(BODIPY- <i>co</i> -Trimethylammoniumperchloratstyrol)
P(BODIPY-TEGS)	Poly(BODIPY- <i>co</i> -Triethylenglycolmonomethyletherstyrol)
P(TEMPO- <i>co</i> -PEGMA)	Poly(TEMPO- <i>co</i> -Poly(ethylenglycol)methacrylat)
PC	Propylencarbonat
PMVS	Poly(4-(methylviologen)styrol)
PPG	Poly(propylen)-Graphit-Mischung
PPS	Poly(phenylensulfid)-Graphit-Mischung
PTFE	Poly(tetrafluoroethylen)
PTIO	2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid
PTMA- <i>b</i> -PS	Poly(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylmethacrylat)- <i>co</i> -Poly(styrol)
PTP	Poly(thiophen)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode, <i>rotating disc electrode</i>
RDS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, <i>rate determining step</i>
RE	Referenzelektrode
RFB	Flussbatterie, <i>redox flow battery</i>
rpm	Umdrehungen pro Minute, <i>rounds per minute</i>
SCE	Standard-Kalomelektrode, <i>standard calomel electrode</i>
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode, <i>standard hydrogen electrode</i>
SNIFTIRS	Subtraktiv normalisierte in situ Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
SoC	Ladungszustand, <i>state of charge</i> [%]
SPS	Lösungsmittelreinigungsanlage, <i>solvent purification system</i>
TDT	1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-dimethoxy-1,1,4,4-tetramethylnaphthalen
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
TEMPTA	<i>N,N,N</i> -2,2,6,6-Heptamethylpiperidinyloxy-4-ammoniumchlorid
TFSI	Bis(trifluormethan)sulfonimid
THF	Tetrahydrofuran
TMPD	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylphenylendiamin
TMQ	2,3,6-Trimethylchinoxalin
TO	Toluol

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Abkürzung	Bedeutung
TU	Technische Universität
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Formelzeichenverzeichnis

Die Zuordnungen orientieren sich an *Bard, Faulkner; Electrochemical Methods* [1] und *IUPAC, Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie* [2].

Abkürzung	Bedeutung	typische Einheit
A	Fläche	cm^2
$A_{10,\lambda}$	dekadischer Absorptiongrad	ohne Einheit
c^*	Konzentration in der Lösung (Bulk)	mol l^{-1}
c^m	Konzentration in der Membran	mol l^{-1}
c_0	Anfangskonzentration	mol l^{-1}
c_t	Konzentration zum Zeitpunkt t	mol l^{-1}
C_d	Doppelschichtkapazität	μF
D	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D^m	Diffusionskoeffizient innerhalb der Membran	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potential	V
$E^{0'}$	Formalpotential	V
E^0	Standardpotential	V
E_λ	Umkehrpotential im CV	V
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	V
E_{eq}	Gleichgewichtspotential	V
E_p	Peakpotential	V
$E_{p,\text{hin}}$	Peakpotential des Hinlaufs im CV	V
$E_{p,\text{rück}}$	Peakpotential des Rücklaufs im CV	V
$E_{p/2}$	halbes Peakpotential	V
F	Faraday-Konstante	C mol^{-1}
i	Strom	mA
i_K	Kinetisch limitierte Strom	mA
i_l	diffusionslimitierter Grenzstrom	mA
$i_{p,\text{hin}}$	Peakstrom des Hinlaufs im CV	mA
$i_{p,\text{rück}}$	Peakstrom des Rücklaufs im CV	mA
i_p	Peakstrom	mA
i_0	Austauschstrom	mA
j	Stromdichte	mA cm^{-2}
j_0	Austauschstromdichte	mA cm^{-2}
J	Fluss(dichte)	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	verschiedene Einheiten
k^0	Standardgeschwindigkeitskonstante	cm s^{-1}
k_{hin}	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion	s^{-1}
$k_{\text{rück}}$	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion	s^{-1}
$K_{A,B}$	Permselektivität	ohne Einheit
k_d^m	Stoffübertragungskoeffizienten der Membran	m s^{-1}
k_1	Integrationsvariable	verschiedene Einheiten
l	Dicke	mm

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Abkürzung	Bedeutung	typische Einheit
M	Molare Masse	g mol^{-1}
m	Steigung einer linearen Ausgleichsgeraden	verschiedene Einheiten
m	Masse	g
n	Stoffmenge	mol
n_E	Stoffmenge der Edukte	mol
$n_{E,0}$	Anfangsstoffmenge der Edukte	mol
n_P	Stoffmenge der Produkte	mol
P	Permeabilität	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Q	Ladung, Ladungsausbeute	C oder mA h
R	(a) Universelle Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	(b) Widerstand	Ω
$R_{\text{ct,A}}$	Flächenbezogener Durchtrittswiderstand	Ω
R_{ct}	Durchtrittswiderstand	Ω
R_{el}	Elektrolytwiderstand	Ω
R_{ges}	Gesamtwiderstand	Ω
R_l	(diffusionslimitierter) Massentransferwiderstand	Ω
R_{mem}	Membranwiderstand	Ω
R_u	Unkompensierter Widerstand	Ω
S	Selektivität	$\%$
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
t_0	Beginn der Messung	s
U_{OC}	Offenzellspannung	V
V	Volumen	ml
\dot{V}	Volumenstrom	ml min^{-1}
v	Vorschubgeschwindigkeit	mV s^{-1}
X	Umsatz	$\%$
x	(a) Entfernung (von der Membran, Elektrode etc.)	cm
	(b) Stoffmengenanteil	$\%$
	(c) Massenanteil	$\%$
Y	Ausbeute	$\%$
z	Äquivalenzzahl	ohne Einheit
α	Durchtrittsfaktor	ohne Einheit
ΔE_p	Peakseparation	mV
δ	Diffusionsschichtdicke	cm
ϵ_λ	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient	$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
η	Überspannung	V
κ	Spezifische Leitfähigkeit der Lösung	mS cm^{-1}
Λ	Reversibilitätsparameter	ohne Einheit
λ	Wellenlänge	nm
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Spezifischer Membranwiderstand	$\Omega \text{ m}$
τ	Zeitkonstante	s^{-1}
Φ	Ladungsausbeute	$\%$
ϕ	Goldene Zahl	ohne Einheit
ω	Winkelgeschwindigkeit ($= 2\pi f / \text{s}^{-1}$)	rad s^{-1}

Abbildungsverzeichnis

1.1. Speichertechnologien im Vergleich und modularer Aufbau von Redox-Flow-Batterien	18
1.2. Schemazeichnung und Komponenten einer Flussbatterie	21
1.3. Zusammenspiel der Flussbatterie-Komponenten (Schema)	22
1.4. Anzahl der publizierten Artikel zu (Vanadium-) Flussbatterien	24
1.5. Bisher in Flussbatterien eingesetzte organische Verbindungen (Strukturformeln)	27
2.1. Messzellen <i>Standard-1</i> , <i>Standard-2</i> und <i>Becher</i> (Fotos)	31
2.2. RDE-Messzellen <i>RDE-1</i> , <i>RDE-2</i> und <i>RDE-3</i> (Fotos)	31
2.3. Einspannen von Membranen in <i>Mem-P</i> und <i>Mem-Z1</i> (Zeichnung)	32
2.4. Membran-Messzellen <i>Mem-P</i> , <i>Mem-Z1</i> und <i>Mem-Z2</i> (Fotos)	33
2.5. Anforderungen an Elektrolysezellen	34
2.6. Batch-Elektrolysezelle (Foto)	35
2.7. Durchflusszelle <i>NC-1</i> (Foto und Zeichnung)	36
2.8. Durchflusszellen <i>PTFE-1</i> , <i>PTFE-2</i> und <i>PTFE-3</i> (Fotos)	36
3.1. BODIPY (allgemeine Strukturformel)	37
3.2. <i>i-t-E</i> -Fläche einer vollständig reversiblen Reaktion	41
3.3. Vergleich zwischen CV und E-CV	48
3.4. Strukturformel von BODIPY-1.	48
3.5. Versuchsaufbau beim Ladeexperiment (Foto)	51
3.6. BODIPY-Elektrolyse in der Halbzelle (Skizze)	53
3.7. Erster Ladeversuch (CV und Ladekurve)	54
3.8. Zweiter Ladeversuch (CV und Ladekurve)	55
3.9. CV von BODIPY-1	56
3.10. CV und LSV von BODIPY-1 bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten	57
3.11. Reduktion von BODIPY-1 an der RDE: Koutecký-Levich-Analyse und Tafel-Plot.	58
3.12. Oxidation von BODIPY-1 an der RDE: Koutecký-Levich-Analyse und Tafel-Plot.	59
3.13. Reversibilitätskriterien: Peakbreite und Peakseparation der CVs von BODIPY-1	61
3.14. Reversibilitätsparameter Λ von BODIPY-1	62
3.15. Reduktionsstabilität des Grundelektrolyten	64
3.16. Elektrolyse-CVs der Reduktion von BODIPY-1	65
3.17. CV, CV-Simulation und daraus berechnete Kenngrößen während der Bulk-Reduktion von BODIPY-1	66
3.18. Oxidationsstabilität des Grundelektrolyten	68
3.19. Elektrolyse-CVs der Oxidation von BODIPY-1	69
3.20. Oxidationsstabilität von BODIPY-1 in der Handschuhbox	70
3.21. CVs bei der Bulk-Elektrolyse	71
3.22. Nebenreaktionen der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1	72
3.23. Strukturformeln von BODIPY-2 und BODIPY-3	73
3.24. CVs von BODIPY-2 und BODIPY-3	74
3.25. Redoxpotentiale der untersuchten Redoxpaare (Schema).	75

3.26. Strukturformeln und Redoxreaktionen von AQ, TMPD und DMPZ.	76
3.27. CVs von AQ, TMPD und DMPZ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.	77
3.28. Auswertung der Spitzenströme von AQ, TMPD und DMPZ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.	79
3.29. Lade-Entlade-Kurve von AQ.	81
3.30. Mechanismus des $I^-/I_3^-/I_2$ -Gleichgewichts.	84
3.31. Ergebnisse der $I^-/I_3^-/I_2$ -Redox-Flow-Batterie.	85
5.1. UV-Vis-Spektrum von BODIPY-1 und Kalibriergerade für die optische Konzentrationsbestimmung.	97
5.2. Elektrolytaufnahme und Ionenaustauschkapazität Membranen.	98
5.3. Membranwiderstände in Abhängigkeit der Zeit	99
5.4. Membranwiderstände (Übersicht)	101
5.5. Membranpermeabilitäten.	102
5.6. Widerstände und Permeabilitäten der Membranen	103
6.1. CVs von BODIPY-1, FcBF ₄ , AQ und DMPZ an Elektroden aus Pt, Pt _{Ti} , PPG und PPS	108
7.1. Elektroden für die Oberflächenbestimmung (Fotos)	111
7.2. Potentialsprungmethode zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche	114
7.3. Grundstromkorrektur bei der Potentialsprungmethode	115
7.4. Oberflächenbestimmung an Scheibenelektroden mittels Potentialsprungmethode	116
7.5. Oberflächenbestimmung an Drahtelektroden mittels Potentialsprungmethode	118
7.6. Bestimmung von t_1 aus den Residuen	120
7.7. Oberflächenbestimmung mittels Potentialsprungmethode: Ergebnisse	121
A.1. Fraktion 1 der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1 (Strukturformel).	128
A.2. Fraktion 2 der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1 (Strukturvorschlag).	130
A.3. Fraktion 3 der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1 (Strukturformel).	131
A.4. Fraktion 4 der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1 (Strukturvorschlag).	133
A.5. Platin-Drahtelektroden (Fotos).	134

Tabellenverzeichnis

1.1. Liste der organischen Verbindungen, mit denen bislang erfolgreich nicht-wässrige Redoxzellen zyklisiert wurden	28
3.1. Verwendete Chemikalien (Kapitel BODIPY)	49
3.2. Versuchsparameter der frühen Ladeversuche und der Elektrolysen von BODIPY.	52
3.3. Reversibilitätsparameter Λ von BODIPY-1	61
3.4. Elektrochemische Kenngrößen von BODIPY-1	63
3.5. Parameter und Ergebnisse der Simulation der CVs der reduktiven Elektrolyse	67
3.6. Formalpotentiale von AQ, TMPD und DMPZ.	78
4.1. Lösungsmitelegenschaften (Kapitel Lösungsmittel)	91
5.1. Verwendete Chemikalien und Membranen	95
5.2. Ionenaustauschkapazitäten sowie Acetonitril- und Leitsalzaufnahme der Membranen	97
5.3. Membranwiderstände	100
5.4. Membranpermeabilitäten	102
6.1. Verwendete Chemikalien und Elektroden	106
7.1. Verwendete Chemikalien und Elektroden (Kapitel Chronoamperometrie)	112
7.2. Elektrochemisch aktive Oberflächen 1: Ergebnisse der Regressionsanalysen	117
7.3. Elektrochemisch aktive Oberflächen 2: Parameter und Abweichungen von A_{geom}	121
A.1. HSQC- und HMBC-NMR von Fraktion 1 (BODIPY-1): C-H-Kopplungen.	129
A.2. HSQC- und HMBC-NMR von Fraktion 3 (BODIPY-Acetonitril-Addukt): C-H-Kopplungen.	132

1 Einleitung

1.1. Motivation

Stromspeicher für die Energiewende Unsere Lebensstile basieren unter anderem auf der irreversiblen Ausbeutung von Ressourcen. Das gilt insbesondere für fossile Energierohstoffe, deren Verknappung die ökonomischen, ökologischen und sozialen Kosten ihrer Gewinnung in die Höhe treibt und deren Verbrennung den Klimawandel befeuert. Beides ermahnt alle Industriegesellschaften dazu, ihren Energieverbrauch wesentlich zu senken und möglichst vollständig aus regenerativen Quellen zu decken. Im Stromsektor vollzieht sich der Wandel hierzulande zurzeit vornehmlich durch den Ausbau der Wind- und Solarenergie [3]. Beide Energiequellen fluktuieren jahres- und tageszeitlich stark und setzen die auf regelbare, zentrale Versorgung ausgelegten Stromnetze unter Stress. Neben dem Umbau der Netze kommt zusätzlichen Stromspeichern für den Lastausgleich mittelfristig eine große Bedeutung zu, um die Energiewende im Stromsektor weiter umsetzen zu können [4].

Redox-Flow-Batterien Technisch gesehen kommen für die Stromspeicherung ganz verschiedene Möglichkeiten in Betracht; aktuelle Studien prognostizieren für die Zukunft ein nach Anwendung und Standort ausdifferenziertes Nebeneinander diverser Stromspeicher [5]. Elektrochemische Energiespeicher (Batterien¹) zeichnen sich allgemein durch Standardisierung, hohe Energiedichten, gute Skalierbarkeit, Ortsunabhängigkeit und kompetitive Wirkungsgrade aus und sind dadurch konkurrenzfähig als kleine ($<10\text{ kW}/<100\text{ kW h}$) bis mittelgroße ($<10\text{ MW}/<100\text{ MW h}$) stationäre Speicher (Abb. 1.1a). Informationen über installierte Großspeicher ($>100\text{ kW}$ Leistung) finden sich in [6–10] sowie auf der interaktiven Karte <http://energystorageexchange.org>.

Bei Redox-Flow-Batterien ist die Leistung proportional zur Größe der eingesetzten Elektroden, ihre Kapazität (d.h. gespeicherte Energie) hängt hingegen von der Menge des eingesetzten Elektrolyten ab (Abb. 1.1b). Dieser modulare Aufbau unterscheidet Flussbatterien von Feststoffbatterien und birgt einige Vorteile für die stationäre Stromspeicherung:

1. Die Tanks sind leicht skalierbar, sodass die Grenzkosten für zusätzliche Kapazität gering sind. Insbesondere bei größeren zu speichernden Strommengen sind sie daher wirtschaftlich [11].
2. Unabhängig davon kann die installierte Elektrodenfläche der erwarteten Leistung angepasst werden.
3. Wartungskosten können niedrig gehalten werden, da der elektrochemische Reaktor leergepumpt werden kann.
4. Die elektrochemisch aktiven Spezies können leicht separiert werden, sodass sie für eventuelle Regenerierung und Recycling zugänglich sind.

¹In dieser Arbeit sind durchgängig Sekundärbatterien, also Akkumulatoren gemeint.

5. Als Flüssigkeit können die elektrochemisch aktiven Spezies leicht transportiert werden. Als Schnellladung ist ein „Betanken“ der Batterie mit aufgeladenen Elektrolyten möglich.

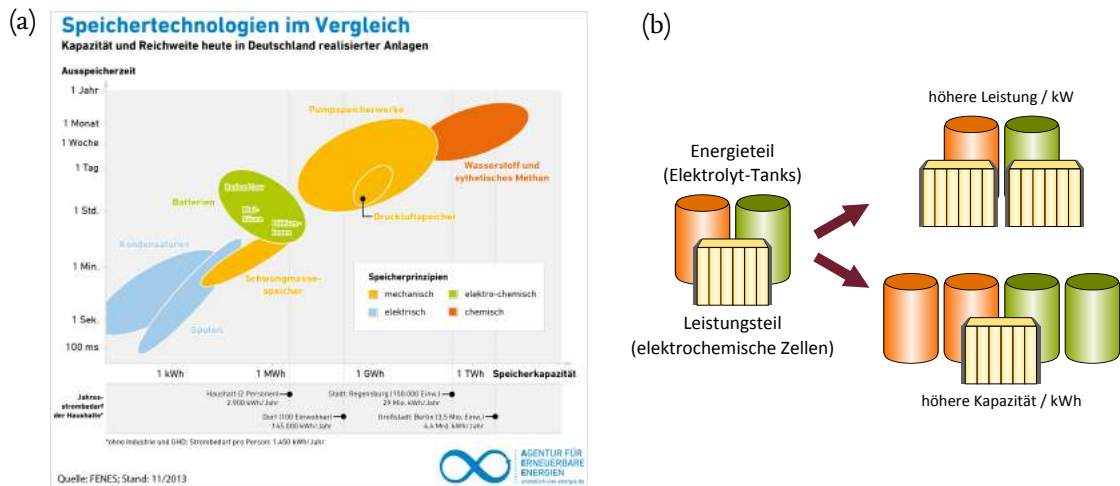


Abbildung 1.1.: (a) Speichertechnologien im Vergleich. Abbildung aus [5, S. 13]. (b) Dank ihres modularen Aufbaus lassen sich Kapazität und Leistung einer Redox-Flow-Batterie unabhängig voneinander skalieren.

Neue Redoxspezies Die Redoxpaare V^{5+}/V^{4+} und V^{2+}/V^{3+} haben sich bislang als redoxaktive Spezies in kommerzialisierten Flussbatterien durchgesetzt.² Dieser Ein-Spezies-Elektrolyt vereint eine ausreichende Löslichkeit und chemisch reversible Lade-Entlade-Reaktionen bei akzeptablen Elektrolytkosten in sich. Allerdings hat der Vanadium-Elektrolyt auch Nachteile, die einer stärkeren Verbreitung von Redox-Flow-Batterien im Wege steht:

1. V^{5+} -Ionen sind akut toxisch und wahrscheinlich Fruchtbarkeitsschädigend [13].³
2. Die Möglichkeiten, Energie- und Leistungsdichte zu erhöhen sind beschränkt durch das elektrochemische Fenster von Wasser sowie die Löslichkeit und die Chemie der Vanadiumionen. Elektroden- und Membranmaterialien, Additive und Verbesserungen auf der Zellebene bieten hingegen noch Entwicklungspotential hinsichtlich Leistung, Kosten und Lebensdauer.
3. Vanadium ist ein nicht-nachwachsender Rohstoff, dessen Vorkommen begrenzt ist und dessen Extraktion wie alle Bergbautätigkeiten mit negativen Umweltfolgen einhergeht.

Zusammengefasst sind Vanadium-RFBs unter den aktuellen Bedingungen teurer und umweltschädlicher als andere Stromspeicher [7]. Organische Verbindungen dagegen vereinen potentiell alle Anforderungen, die an einen idealen Redoxelektrolyten gestellt werden: geringe Kosten, umweltfreundliche Gewinnung, schnelle Kinetik, hohe Löslichkeit und Ladungsträgerdichte, mehrere Redoxstufen, gute chemische Stabilität. Intrinsisch leitfähige und/oder flüssige organische Redoxspezies können zudem Aufgaben des Grundelektrolyten übernehmen. Möglich

²Eine Liste der Firmen, die (Vanadium-) Redox-Flow-Batterien anbieten findet sich in [12].

³Das zitierte Sicherheitsdatenblatt bezieht sich auf VO_3^- . Die in VRFBs vorliegende Form, VO_2^+ , wird erst in situ erhalten.

macht dies die enorme Strukturvielfalt, die mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften, aber auch einer astronomisch großen Zahl organischer Verbindungen einhergeht.⁴ Viele Verbindungen können allerdings nur in aprotischen Medien reversibel oxidiert oder reduziert werden, auf deren Besonderheiten im Folgenden kurz eingegangen wird.

1.2. Nicht-wässrige Elektrochemie

Die meisten elektrochemischen Prozesse und Reaktionen werden in wässrigen Lösungen durchgeführt. Die Vorteile liegen auf der Hand: Wasser ist günstig und ungiftig, löst und leitet Ionen sehr gut. Für Batterieanwendungen ist es allerdings mäßig geeignet, da das elektrochemische Fenster bei nur etwas über einem Volt liegt.⁵ Mit aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Propylencarbonat, Dialkylcarbonaten und ionischen Flüssigkeiten können hingegen elektrochemische Fenster von mehreren Volt erzielt und dementsprechend hohe Zellspannungen realisiert werden. Da mit der Zellspannung sowohl die Leistungsdichte als auch die Energiedichte korrelieren, sind nicht-wässrige Lösungsmittel eine zukunftssträchtige Designstrategie für Redox-Flow-Batterien [17, 18]. Sie erweitern zudem die Zahl der möglichen Redoxpaare erheblich: unpolare Verbindungen können in Lösung gebracht werden; die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Spezies sind wasserunlöslich. Außerdem eröffnen organische Lösungsmittel neue Reaktionsmechanismen und stabilisieren andere Verbindungen als Wasser, zum Beispiel sind viele Radikale nur in aprotischen Lösungsmitteln stabil. Darüber hinaus können unpolare Lösungsmittel auch praktische Vorteile haben, beispielsweise benetzen sie hydrophobe Kohlenstoffelektroden besser als Wasser. Den genannten Vorteilen steht allerdings eine Reihe von Nachteilen nicht-wässriger Lösungsmittel für Redox-Flow-Batterien entgegen: Die relative Permittivität ist geringer als in Wasser, damit einher geht eine schlechtere Ionensolvatation und -leitung, sodass die Leitfähigkeit der nicht-wässrigen Elektrolyte im Bereich von 2 bis 60 mS cm^{-1} liegt, während in wässrigen Lösungen Werte über 200 mS cm^{-1} möglich sind [17, 19]. Außerdem ist noch immer keine Referenzelektrode zweiter Art für ein anderes Lösungsmittel als Wasser gefunden worden, wodurch die Experimente aufwändiger und fehleranfälliger werden. Ähnliches gilt für andere praktische Belange: Während die Anforderungen an Reaktoren, Dichtungen, Schläuche und Membranen hinsichtlich chemischer Beständigkeit steigen, gibt es gleichzeitig weniger kommerziell erhältliche Laborausstattung für nicht-wässrige Elektrochemie, vor allem bei geteilten Zellen. Auch in puncto Preis, Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit stehen nicht-wässrige Elektrolyte in der Regel hinter wässrigen Lösungen zurück: Sowohl das Lösungsmittel als auch die Leitsalze sind meistens deutlich teurer. Für elektrochemische Anwendungen in Frage kommende organische Lösungsmittel sind in meistens flüchtig, brennbar und häufig umwelt- und gesundheitsschädlich. Bei den Leitsalzen kommen häufig problematische fluorierte anorganische Anionen zum Einsatz. Wenn doch einmal die Zersetzungsspannung erreicht wird, verbleiben die Produkte in Lösung, wo sie sich störend

⁴Eine kurze Rechnung kommt zu dem Ergebnis, dass es etwa 10^{63} (!) Möglichkeiten gibt, ein stabiles Molekül mit 30 Gerüstatomen aus der Gruppe C, N, O, S zu bilden [14, S. 43]. Zum Vergleich: Der Chemical Abstract Service listet etwa $10^{8.05}$ Verbindungen *insgesamt*. So betrachtet ist die Strukturvielfalt gleichzeitig Fluch und Segen für diejenigen, die nach „dem richtigen“ Molekül suchen.

⁵Das elektrochemische Fenster, also der Potentialbereich, in dem die Lösung elektrolysestabil ist, hängt stark von den gewählten Elektroden und den gelösten Spezies ab. Blei-Akkumulatoren können beispielsweise nur aufgrund der hohen Überspannung für die Wasserreduktion an Bleielektroden geladen werden, in sogenannten „Wasser-in-Salz-Elektrolyten“ kann Wasser Zellspannungen von mehr als 3 V widerstehen [15], aber auch mit einer wässrigen RFB wurden schon 2 V erreicht [16].

auswirken können, während die Elektrolyseprodukte von Wasser, H_2 und O_2 , entweichen.

Zusammenfassend gehen mit der nicht-wässrigen Elektrochemie eine ganze Reihe praktischer Herausforderungen einher. Demgegenüber stehen allerdings eine Vielzahl neuer Möglichkeiten sowie die klar vorteilhafte Potentialstabilität, sodass die Erforschung nicht-wässriger Redox-Flow-Batterien lohnenswert erscheint, diese den wässrigen Varianten aber nicht grundsätzlich überlegen sind.

1.3. Redox-Flow-Batterien

1.3.1. Funktionsweise

Wesensmerkmal von Flussbatterien ist, wie bereits erwähnt, die räumliche und funktionale Trennung der *Energiespeicherung* von der *Energieumwandlung*: Ein Molekül (oder Ion) im geladenen Zustand wird von einem Reservoir aus an eine Elektrode geströmt, dort elektrochemisch umgewandelt und schließlich zurück in das Reservoir überführt (Abb. 1.2a). An der negativen Elektrode abgegebene Elektronen wandern dabei über einen Verbraucher zur positiven Elektrode. Mit dem Übergang eines Leitsalzens durch die Membran wird in beiden Elektrolyten wieder Ladungsneutralität hergestellt und der elektrische Stromkreis geschlossen. Der entgegengesetzte Ablauf ist das Laden, wofür eine externe Stromquelle benötigt wird. Da erst das Zusammenspiel einer Oxidation und einer Reduktion zur elektrochemischen Reaktion führt, muss der komplementäre Prozess gleichzeitig an einer zweiten Elektrode stattfinden. Der „geladene Zustand“ bezieht sich also immer auf zwei Spezies (Moleküle oder Ionen) in unterschiedlichen Tanks in sich ergänzenden Ladungsstufen. Der (-)-Redoxelektrolyt wird auch Anolyt, seltener Negolyt genannt. Für die Gegenseite sind demnach (+)-Redoxelektrolyt, Katholyt und Posolyt gebräuchlich.⁶

Es ist besonders vorteilhaft, wenn Anolyt und Katholyt unter den Bedingungen in der Flussbatterie ineinander umgewandelt werden können. Diese *symmetrischen* oder *Ein-Spezies-Redox-Flow-Batterien* vereinfachen nicht nur Herstellung und Handhabung, sondern verhindern, dass eine ungewollte Durchmischung der Elektrolyte, sogenannte Kreuzkontamination, zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust der Batterie führen.

1.3.2. Komponenten und Leistungsparameter

Komponenten In Redox-Flow-Batterien können eine Vielzahl von Redoxpaaren fast beliebig miteinander kombiniert werden, um eine bestimmte Zellspannung in einem festgelegten Potentialbereich zu erreichen. Die Redoxspezies sind in dieser Arbeit wie auch in der Flussbatterieforschung insgesamt (von der Vanadium-RFB abgesehen) Ausgangspunkt der Untersuchungen. Zwei Redoxpaare machen aber noch keine Flussbatterie. Für das elektrochemische Experiment sind mindestens noch die zwei Elektroden und ein Lösungsmittel(-gemisch)⁷ nötig, in der Regel außerdem ein inertes Salz (Leitsalz), um den elektrischen Widerstand der Lösung zu senken. Für eine funktionierende Redoxzelle müssen die beiden Halbräume außerdem durch eine semipermeable Membran getrennt werden (gelber Kreis in Abb. 1.2b). Für eine Redox-Flow-Zelle braucht es zusätzlich Pumpen, Schläuche und Reservoirs (orange). Für die Untersu-

⁶Die Bezeichnungen Anolyt und Katholyt gehen auf die Verwendung bei Primärbatterien zurück und beziehen sich daher auf den *Entladevorgang*. Beim *Entladen* ist die negativ polarisierte Elektrode die Anode und der negative Elektrolyt wird daran oxidiert.

⁷Im Folgenden ist nur von reinen Lösungsmitteln die Rede, aber alle Prinzipien lassen sich auf Gemische übertragen.

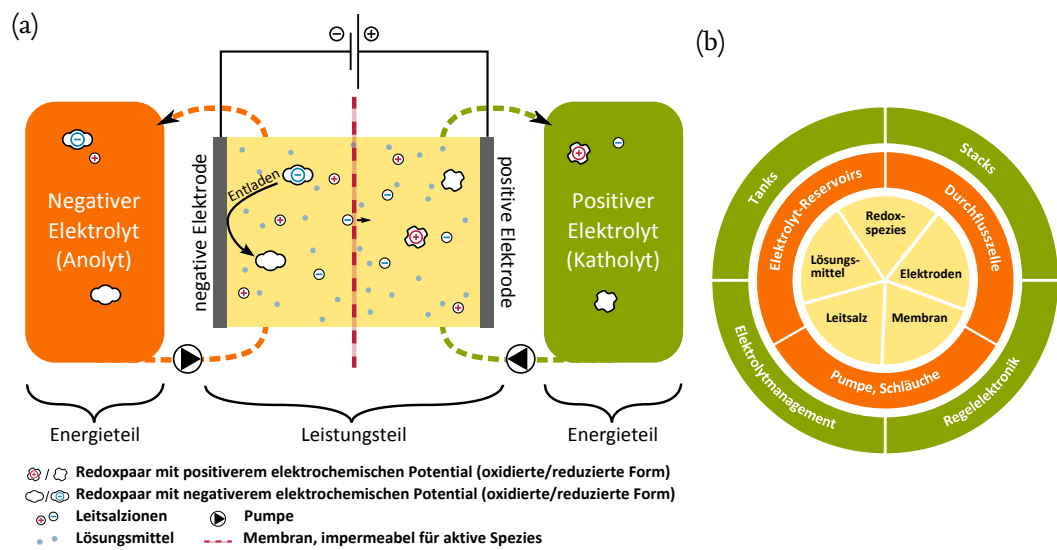


Abbildung 1.2.: (a) Schema einer Redox-Flow-Zelle. (b) Komponenten einer Redox-Zelle im Batch-Modus (innerster Kreis), einer Redox-Flow-Zelle im Labor (Mitte) und einer Redox-Flow-Batterie im technischen Maßstab (außen).

chungen ist eine Referenzelektrode hilfreich. Im technischen Maßstab kommen Elektrodenstapel (Stacks) sowie Vorrichtungen zur Strom-, Spannungs- und Elektrolytregelung hinzu, sodass aus der einzelnen Zelle eine Batterie wird (grün).

Leistungsparameter Die Grundlage, auf der Redox-Flow-Batterien in verschiedenen Arbeiten verglichen werden, ist sehr uneinheitlich. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle der Versuch unternommen, eine überschaubare Anzahl von Kennzahlen zu identifizieren, welche die technischen Aspekte einer Redox-Flow-Batterie im Wesentlichen charakterisieren. Diese sind: Energieeffizienz, Leistungsdichte, Energiedichte und Zyklenstabilität. Die *Energieeffizienz* ist das Verhältnis von entnommener Energie beim Entladen zur eingesetzten Energie beim Laden. Sie ist das Produkt aus Stromeffizienz und Spannungseffizienz, bei denen jeweils Lade-/Entladestrom bzw. Lade-/Entladespannung ins Verhältnis gesetzt werden.⁸ Die *Leistungsdichte* ist die Stromdichte multipliziert mit der Zellspannung. Die *Energiedichte* ist das Verhältnis von beim Entladen zu gewinnender Energie zu einer Bezugsgröße. Diese ist in diesem Fall das Elektrolytvolumen (volumetrische Energiedichte), da die massebezogene Energiedichte bei stationären Anwendungen eine geringere Rolle spielt. Im technischen Maßstab ist letztlich die flächenbezogene Energiedichte relevant, welche neben Pumpen, Tanks etc. auch Installationen und Wege einschließt. Die *Lebensdauer* gibt an, inwiefern die anderen Leistungsdaten über die Zeit konstant gehalten werden können. Sie setzt sich zusammen aus Zyklenstabilität und kalendarischer Lebensdauer. Die Lebensdauer spiegelt irreversible Verlustprozesse wider, während die Energieeffizienz die Summe der reversiblen Verluste ausdrückt.

Den Leistungsparametern liegen eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Eigenschaften zugrunde, die wiederum direkt durch die genannten Komponenten bestimmt werden. Abbildung 1.3 verdeutlicht diese Zusammenhänge, die im Folgenden erklärt werden.

⁸Die Stromeffizienz (*current efficiency*, CE) wird auch Coulomb-Effizienz oder Ladungseffizienz genannt. Die ebenfalls messbare Leistungseffizienz ist hier außen vor.

Chemisch-physikalische Eigenschaften Die *Kinetik*, also die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungsaustauschs, hängt im Wesentlichen vom Zusammenspiel zwischen Redoxspezies und Elektrode ab. Für deren Kontakt wird die Solvathülle abgestreift, sodass auch das Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Außerdem bestimmt die Solvent-Solut-Interaktion, ob das gebildete Produkt überhaupt stabil ist.

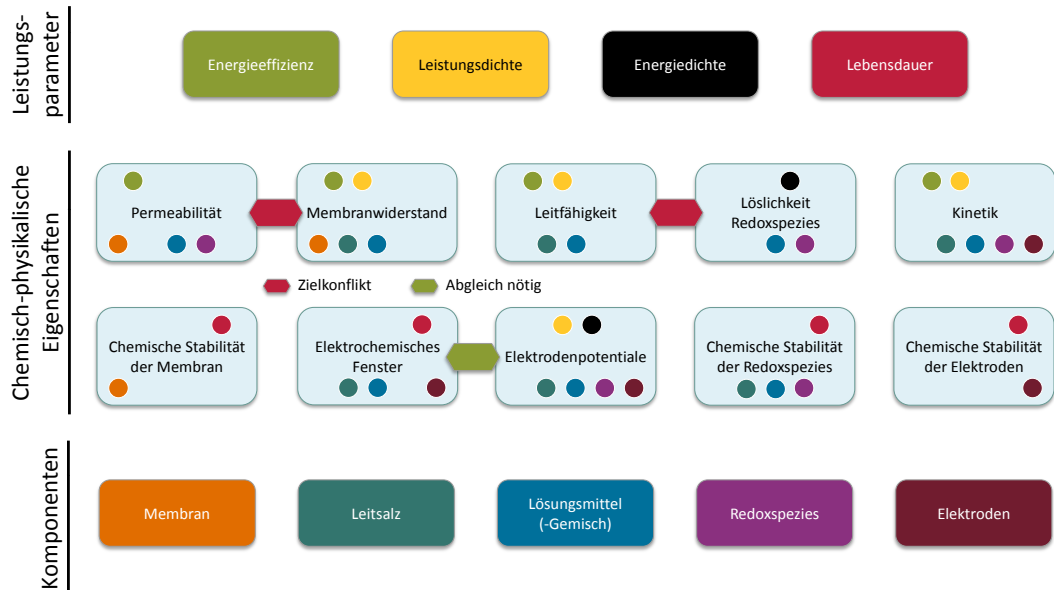


Abbildung 1.3.: Die wichtigsten Leistungsparameter (oberste Zeile) hängen von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Flussbatterie ab (Mitte), welche wiederum durch die Beschaffenheit ihrer Komponenten (unterste Zeile) determiniert werden. Ein Punkt bedeutet, dass diese Eigenschaft mit der gleichfarbig hinterlegten Komponente bzw. dem Leistungsparameter verknüpft ist. Die Pfeile verdeutlichen Abhängigkeiten innerhalb der Gruppe der chemisch-physikalischen Eigenschaften.

Die *Löslichkeit der Redoxspezies* geht ebenfalls auf die Solvation zurück, hier wirkt sich die am geringsten lösliche Spezies (bezogen auf die Anzahl der übertragenen Elektronen) limitierend auf die Energiedichte aus. Die Löslichkeiten aller Elektrolyte bedingen sich gegenseitig. In der Regel senkt ein bereits vorhandener Elektrolyt die Löslichkeit eines zweiten, sodass die Löslichkeit der Redoxspezies mit der *Löslichkeit des Leitsalzes* (bestimmt durch die Wechselwirkungen zwischen Leitsalz und Lösungsmittel) abgeglichen werden muss [19, 20]. Die beiden wichtigsten Lösungsmitelegenschaften hinsichtlich ionischer Leitfähigkeit sind die Viskosität und die relative Permittivität.⁹ Da die Konzentration und molare Leitfähigkeit des Leitsalzes die *Leitfähigkeit* der Lösung bestimmen, geht es in der Frage, welches die optimale Leitsalz- und Redoxspezieskonzentrationen sind, letztlich um den Abgleich zwischen Leistungs- und Energiedichte.

Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich heraus, dass für die hier untersuchten Systeme die Leitfähigkeit der Lösung eine untergeordnete Rolle für die Leistungsdichte spielte. Vielmehr wird diese vom *Membranwiderstand* dominiert, welcher von Porengröße, Dicke, Festionen-Konzen-

⁹Gemäß dem Stokesschen Gesetz ist die Viskosität umgekehrt proportional zur molaren Leitfähigkeit. Die Permittivität wirkt sich sowohl auf die Löslichkeit als auch auf den Dissoziationsgrad des Leitsalzes aus, beides trägt zur Leitfähigkeit der Lösung bei.

tration, Quellgrad, Benetzung und Ionenaustauschkapazität der Membran abhängt. Während die drei Erstgenannten alleinige Eigenschaften der Membran sind, hängen Quellgrad und Benetzung auch vom Lösungsmittel ab, die Ionenaustauschkapazität zusätzlich von den Gegenionen, also dem Leitsalz. Größe und Polarisierbarkeit der Leitsalzionen wirken sich zudem darauf aus, wie leicht diese durch die Membran migrieren können. Zwischen dem Widerstand und der *Permeabilität* der Membran ist ein Zielkonflikt zu erwarten: Je schlechter gelöste Spezies allgemein durch die Membran transportiert werden, desto geringer die Permeabilität für die zu trennenden Redoxspezies und der Gegenionen, und desto höher also der Membranwiderstand.¹⁰ Qualitativ gilt dies für alle Membranen, aber einige Membranen sind selektiver für die Leitsalzionen als andere. In der Praxis wird die Kompromissfindung allerdings deutlich durch die Tatsache erschwert, dass die kommerziell erhältlichen Membranen nicht in unterschiedlichen Dicken verkauft werden. Selbstverständlich muss die *Membran chemisch stabil* sein, und zwar gegenüber dem Lösungsmittel und den Redoxspezies in allen ihren in der Flussbatterie vorkommenden Oxidationsstufen. Die polymeren Membranen sind besonders gegenüber oxidierenden Substanzen empfindlich [22, 23].

Ähnlich verhält es sich mit dem Verhältnis zwischen den Redoxspezies einerseits und dem Lösungsmittel sowie Leitsalz andererseits: alle drei müssen sich einander gegenüber inert verhalten. Dies ist für das Lösungsmittel und das Leitsalz fast immer gegeben, daher steht hier die *chemische Stabilität der Redoxspezies* im Vordergrund. Bei radikalischen Spezies ist die chemische Stabilität eine besondere Herausforderung, da sowohl Lösungsmittel als auch Leitsalz potentielle Reaktionspartner sind [24–27]. Bei Ein-Spezies-Systemen kann die Stabilisierung der Moleküle im „geladenen“ Zustand wiederum in einem Zielkonflikt mit der *Zellspannung* stehen: Hohe Zellspannungen gehen mit einer erheblichen Änderung der Elektronendichteverteilung im einzelnen Molekül einher, sofern das entsprechende Redoxpotential nicht maßgeblich auf eine Veränderung der Lösungsenthalpie zurückzuführen ist. Darüber hinaus müssen sich Leitsalz, Lösungsmittel und die Elektrode selbst bei den an der Elektrode und an den redoxaktiven Spezies auftretenden Potentialen inert verhalten. Der Potentialbereich, in dem das Lösungsmittel (in Verbindung mit einem bestimmten Leitsalz an einer bestimmten Elektrode) chemisch stabil ist, wird auch *elektrochemisches Fenster* genannt. Zusammengefasst greifen die Flussbatterie-Komponenten auf komplexe Weise ineinander. Dies ist ein Grund dafür, warum in dieser Arbeit nicht ausschließlich Redoxspezies untersucht wurden, sondern sich weite Teile den weiteren Komponenten widmen.

1.3.3. Stand der Forschung

Historische Entwicklung

Die Idee, elektrische Energie in Flüssigkeiten zu speichern wurde erstmals 1885 von Charles S. Bradley in einem Patent festgehalten [28]. Als nächste widmeten sich Mitte des 20. Jahrhunderts Walther Kangro und sein Doktorand Heinz Pieper von der Technischen Hochschule Braunschweig [29–31] sowie unabhängig davon A.M. Posner [32] diesem Thema. Kangro und Pieper erwähnen als Anwendung bereits die Speicherung von Strom aus erneuerbaren Quellen. Die ersten Versuche, eine Flussbatterie bis zur technischen Reife zu entwickeln, unternahmen ab den 1970er Jahren Lawrence H. Thaller et al. von der NASA [33–42]. Thaller prägte

¹⁰Für die *Permeabilität* wurde dieser Zusammenhang gezeigt [21].

auch den Begriff „Redox Flow Cell“.¹¹ Das ausgewählte Fe/Cr-System litt allerdings unter der Kreuzkontamination. Diesem Problem wurde von der NASA und anderen mit dem Einsatz von Übergangsmetallen begegnet, welche mehr als zwei Redoxstufen einnehmen können und sich daher sowohl als positiver als auch als negativer Elektrolyt eignen [39, 43–45]. Den Durchbruch erlangten Maria Skyllas-Kazacos et al. 1988 mit der Erfindung einer Methode zur Herstellung 2-molarer V^{5+} -Lösung und geeigneter Elektroden für die All-Vanadium Redox-Flow-Batterie (VRFB) [46]. Die zeitliche Entwicklung der RFB-Forschung bis Ende der 1980er Jahre [47, 48] beziehungsweise darüber hinaus [6, 8] wird in mehreren Übersichtsartikeln thematisiert.

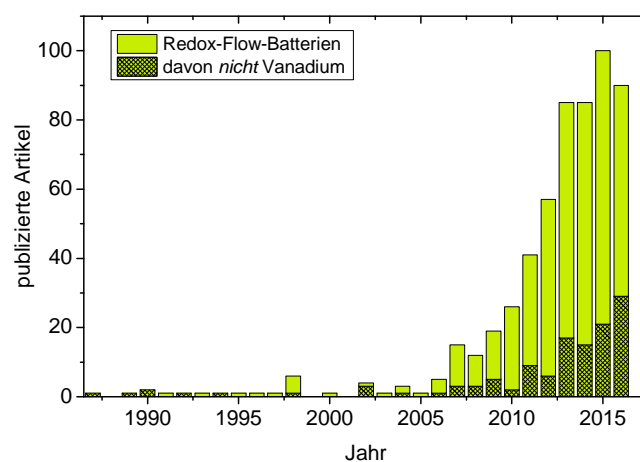


Abbildung 1.4.: Anzahl der publizierten Fachartikel zu (Vanadium-) Flussbatterien. Die Statistik bezieht sich auf das Schlagwort „redox flow battery“, der schraffierte Bereich bildet eine Teilmenge daraus, in der das Schlagwort „Vanadium“ ausgeschlossen wurde. Die Auswertung wurde am 29.10.2016 in Scopus (<https://www.scopus.com>) durchgeführt.

Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie wurde umfangreicher beforscht als jede andere (Abb. 1.4). Sie ist die Referenz, mit der sich alternative Konzepte vergleichen müssen. In Zahlen ausgedrückt bedeutet das auf Systemebene Energieeffizienzen von 70 bis 85 %, mehr als 200 000 Zyklen stabiler Betrieb, 1.4 bis 1.6 V Zellspannung, und Kosten von 175 bis 400 \$/kWh, bezogen auf die installierte Speicherkapazität [10]. Auf Zellebene werden mit dem gängigen Vanadium-Elektrolyten 20 bis 35 $W h l^{-1}$ volumetrische Energiedichte und Stromdichten zwischen 50 und 80 $mA cm^{-2}$ erreicht [8]. Die Leistungsdichten an kohlenstoffbasierten Elektroden liegen typischerweise bei 50 bis 100 $mW h cm^{-2}$ [8, 49]. Die Kosten für den Vanadiumelektrolyten reichen von 300 bis 12 000 \$ je gespeicherter Kilowattstunde (das sind umgerechnet 1.7 bis 170 \$/l), je nach Reinheit des eingesetzten Vanadiums [50]. Tatsächliche aktuelle Kosten liegen bei 1.5 €/l

¹¹Anm. des Autors: Mir war lange unklar, warum sich die Tautologie aus „redox“ und „battery“ durchgesetzt hatte, schließlich basiert jede Batterie auf Redoxreaktionen. Thaller benutzte anfangs allerdings den Ausdruck Redox Flow Cell. Außerdem wollte er unterstreichen, dass es sich um ein System handelt, in dem jedes Element/jede Verbindung aus der elektrochemischen Spannungsreihe (*redox series*) eingesetzt werden kann, wie er mir auf dem International Flow Battery Forum 2013 erklärte. Heutzutage ist die Ausnutzung verschiedenster redoxaktiver Spezies für alle Arten elektrochemischer Energiespeicher selbstverständlich und aus meiner Sicht „flow battery“ bzw. Flussbatterie ausreichend und treffend. Den deutschen Begriff verwende ich in dieser Arbeit synonym mit Redox-Flow-Batterie, auch wenn er sich z. Zt. nicht durchzusetzen scheint.

[51]. Anhand der VRFB werden außerdem Kostenrechnungen und Vergleiche angestellt, wenn es darum geht, Flussbatterien ins Verhältnis zu anderen potentiellen Energiespeichern zu setzen [50, 52–55]. Zahlreiche Übersichtsartikel beleuchten aktuelle Entwicklungen der VRFB [10, 56–58], beziehungsweise der Komponenten dafür [59–62]. Allerdings weist die VRFB auch die auf Seite 18 genannten Nachteile auf. Darüber hinaus gibt es nach wie vor eine Reihe technischer Hürden [57]. Insgesamt kann die (Vanadium-) Redox-Flow-Batterie bislang nur als Nischenprodukt mit anderen Energiespeichertechnologien konkurrieren. Das könnte sich mit veränderten gesellschaftlichen oder Marktbedingungen, verbesserten VRFBs oder eben anderen Redoxspezies ändern. Diese Aussicht motiviert eine wachsende Zahl an Forschungsgruppen, nach Alternativen zu Vanadium zu suchen (Abb. 1.4). Diese sind zwar aktuell teurer als die VRFB, aber alle Kostenvergleiche zwischen verschiedenen RFB-Varianten sowie Modelle für die ökonomisch motivierte Elektrolytauswahl räumen auch Elektrolyten Chancen auf Kommerzialisierung ein, die nicht auf Vanadium basieren [17, 51, 63, 64]. An dieser Stelle werden diese nur exemplarisch vorgestellt, darüber hinaus wird auf Übersichtsartikel verwiesen, welche den Schwerpunkt auf die Vielfalt beforschter Redoxelektrolyte legen [6, 12, 65, 66].

Bislang wurden vor allem leicht veränderte Derivate von Verbindungen vorgeschlagen, die dafür bekannt sind, dass sie chemisch reversible Redoxprozesse durchlaufen. Seit 2014 kamen computergestützte Suchverfahren hinzu [67–71].

Organische Verbindungen in wässriger Lösung

Die Zahl der Struktur motive publizierter Redoxspezies für organische wasserbasierte Flussbatterien ist überschaubar (Abb. 1.5). Als (–)-Spezies wurden Derivate von Anthrachinon [67, 72–77], Viologen [78–80], Alloxazin [81, 82] und Phenazin [83] eingesetzt, als (+)-Spezies solche von Benzochinon [72, 77, 84], TEMPO und TEMPTMA [78–80, 85] verwendet (Abb. 1.5, S. 27). Die Chinone wurden in den meisten Fällen in stark saurer Lösung zyklisiert, wo sie reversible $2e^-/2H^+$ -Redoxschritte durchlaufen. Viologen, Phenazin, TEMPO und TEMPTMA bilden in pH-neutraler Lösung stabile Radikale beziehungsweise Diionen, das gleiche gilt für Alloxazin- und Anthrachinonderivate in stark alkalischer Lösung. Mit dem in Abbildung 1.5 gezeigten Phenazin-TEMPO-Kombimolekül konnte eine Ein-Spezies-RFB realisiert werden [83]. Die chinonbasierten Redoxspezies wurden am intensivsten untersucht, auf diesem Gebiet spezialisieren sich einige der Publikationen auf die Wirtschaftlichkeit, Simulationen von Molekül- und Systemeigenschaften [86], oder strategische Molekülidentifikation [69]. Eine interessante Entwicklung sind photovoltaisch aufladbare Flussbatterien, welche Anthrachinonderivate als (–)-Spezies enthalten [75, 76]. Die Start-Ups Kemwatt, JenaBatteries und Green Energy Storage treiben zur Zeit die Kommerzialisierung organischer, wasserbasierter Redox-Flow-Batterien voran.

Organische Verbindungen in nicht-wässriger Lösung

In aprotischen Lösungsmitteln ist die Strukturvielfalt größer. Ermöglicht wird dies vor allem aufgrund der einfacheren Radikalstabilisierung in aprotischen Lösungsmitteln (alle gezeigten Verbindungen basieren auf reversiblen Radikalbildungsreaktionen), und der Vielfalt der möglichen Lösungsmittel. Auf die weiteren Vor- und Nachteile aprotischer Elektrolyte wurde bereits in Abschnitt 1.2 eingegangen. Abbildung 1.5 (S. 27) und Tabelle 1.1 (S. 28) listen alle Verbindungen auf, auf deren Basis bislang organisch-aprotische Flussbatterien zyklisiert werden konnten. Ein aktueller Übersichtsartikel enthält eine Gegenüberstellung der meisten von ih-

nen [87]. Darunter sind vier Struktur motive, die sich für symmetrische Flussbatterien eignen, namentlich Poly(thiophen) [88], 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid [89], Disperse Blue 134 [90] und Bordipyrromethene [91]. Letztere fallen unter keine der oben genannten Kategorien, denn sie sind weder Metallkomplexe noch organische Verbindungen, da sie das nichtmetallische Bor enthalten. Die Redox Eigenschaften von Bordipyrromethenen (BODIPYs) ähneln denjenigen organischer Heterocyclen (und nicht Charge-Transfer-Komplexen), deswegen werden sie als Modellsystem für organische Redoxverbindungen betrachtet und dieser Gruppe zugeordnet.

Hybride Flussbatterien

Unter Hybriden Systemen werden hier solche gefasst, in denen eine Redoxspezies in einer seiner beiden Ladungsstufen nicht in gelöster oder flüssiger Form vorliegt, sondern als Gas oder immobilisierter und suspenderter Feststoff (Slurry). Hybride Konzepte zielen maßgeblich auf die Erhöhung der Energiedichte ab, indem entweder der positive Elektrolyt durch Luftsauerstoff ersetzt wird [92], oder indem eine der beiden Elektroden elementares Metall ist (i.d.R. Lithium oder Zink), aus welchem beim Entladen Ionen gelöst werden [16, 85, 93–99]. Dazu zählt auch die kommerziell erhältliche hybride Zn/Br-Flussbatterie [100]. In der Kombination beider Prinzipien handelt es sich nicht mehr um Flussbatterien, sondern um Metall-Luft-Batterien [101, 102]. In anderen hybriden Konzepten werden die Eigenschaften von RFBs und Li-Ionen-Batterien kombiniert, indem Li-Interkalationsverbindungen suspendiert werden [103]. Ein ähnlicher Ansatz wird mit der Suspension von Elektroden verfolgt, die teilweise gleichzeitig als Superkondensatoren fungieren [104–106]. Beim Einsatz hochmolekularer Mizellen [97] oder Kolloide [27, 107] verschwimmen die Grenzen zwischen herkömmlichen und hybriden Systemen.

(Übergangs-)metallkomplexe

(Übergangs-)metallkomplexe werden seit den 1980er Jahren für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien erforscht. Sie vereinen die zuverlässigen Redoxübergänge des Metalls mit den molekularen Eigenschaften der Liganden, mit denen Löslichkeit und Redoxpotentiale beeinflusst werden können. Allerdings begrenzen die hohen Molekulargewichte die gravimetrischen Energiedichten, und viele der eingesetzten Liganden und Metalle sind verhältnismäßig teuer. Deshalb wird diese Gruppe hier nicht en detail vorgestellt, einige Artikel bieten jedoch gute Übersichten zu diesem Thema [12, 18]. Eine Sonderstellung nehmen Fe-Komplexe ein, da Eisen um etwa eine Größenordnung günstiger ist als das nächstgünstigste Metall [108]. Besonders attraktiv erscheinen ungiftige wässrige All-Eisen-Batterien [106, 109, 110]. Hexacyanoferrat wird außerdem als (+)-Elektrolyt in wässrigen 2-Spezies-RFBs eingesetzt [74, 76, 82]. Bei den nicht-wässrigen Systemen werden zur Zeit gut lösliche Ferrocen-Derivate als Katholyt diskutiert, in der Regel als hybride $\text{Li}_{(\text{s})}/\text{Fc}_{(\text{solv})}$ -Batterie [99, 111–114].

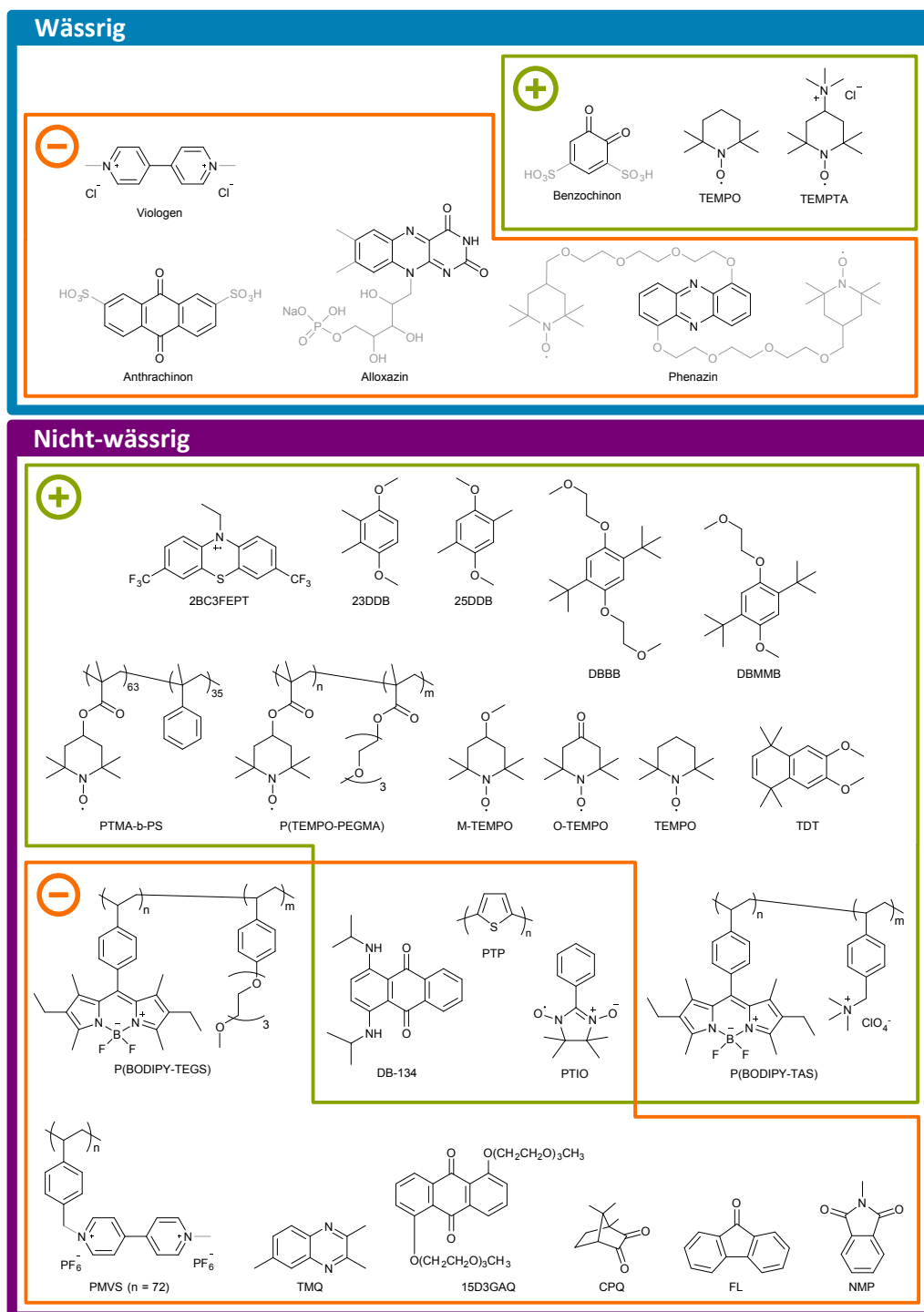


Abbildung 1.5.: Oben: Strukturformate organischer Verbindungen, die in wasserbasierten Redoxzellen eingesetzt wurden. Je Verbindung ist ein verwendetes Substitutionsmuster in grau eingezeichnet. Unten: Verbindungen, die in nicht-wässrigen organischen Redoxzellen eingesetzt wurden. Die ausgeschriebenen Namen, Formalpotentiale und Quellenangaben finden sich in Tabelle 1.1 (S. 28). Verbindungen für Anolyte sind in orange eingrahmt, diejenigen für Katholyte in grün.

Tabelle 1.1.: Liste der organischen Verbindungen, mit denen bislang erfolgreich nicht-wässrige Redoxzellen zyklisiert wurden. Die oberen wurden als Katholyt eingesetzt, die unteren als Anolyt. Die zugehörigen Strukturformeln finden sich in Abbildung 1.5.

Abkürzung	Name	Leitsalz	Lsgm.	E^0/V	SHE ^a	Lit.
TDT	1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-dimethoxy-1,1,4,4-tetramethylnaphthalen	LiTFSI	DME	4.21 vs. Li ⁺ /Li	1.2	[25]
23DDB	2,3-Dimethyl-1,4-dimethoxybenzol	LiTFSI	PC	4.039 vs. Li ⁺ /Li	1.0	[115]
DBBB	2,5-Di-tert-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzol	LiBF ₄	PC	4 vs. Li ⁺ /Li	1.0	[116]
DBBB	2,5-Di-tert-butyl-1,4-bis(2-methoxyethoxy)benzol	LiTFSI	PC	3.985 vs. Li ⁺ /Li	0.9	[115]
25DDB	2,5-Dimethyl-1,4-dimethoxybenzol	LiTFSI	PC	3.983 vs. Li ⁺ /Li	0.9	[115]
P(BODIPY-TAS)	Poly(BODIPY-co-Trimethylammoniumperchloratstyrol)	Bu ₄ NClO ₄	PC	0.75 vs. Ag ⁺ /Ag	0.9	[91]
DBMMB	2,5-Di-tert-butyl-1-methoxy-4-[2'-methoxyethoxy]benzol	Et ₄ N ⁺ TFSI	AN	0.73 vs. Ag ⁺ /Ag	0.9	[24]
2BC3FEPT	3,7-Bis(trifluoromethyl)-N-ethylphenothiazin	LiBF ₄	PC	3.9 vs. Li ⁺ /Li	0.9	[116]
M-TEMPO	4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl	LiTFSI	PC	3.75 vs. Li ⁺ /Li	0.7	[117]
DBMMB	2,5-Di-tert-butyl-1-methoxy-4-[2'-methoxyethoxy]benzol	LiTFSI	DME	0.51 vs. Ag ⁺ /Ag	0.7	[26]
PTP	Poly(thiophen)	Et ₄ NBF ₄	PC	0.5 vs. Ag ⁺ /Ag	0.7	[88]
O-TEMPO	4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl	Et ₄ NBF ₄	PC	0.48 vs. Ag ⁺ /Ag	0.6	[118]
PTIO	2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid	Bu ₄ NPF ₆	AN	0.46 vs. Ag ⁺ /Ag	0.6	[89]
P(TEMPO-co-PEGMA)	Poly(TEMPO-co-Poly(ethylenglycol)methacrylat)	Bu ₄ NClO ₄	PC	0.4 vs. Ag ⁺ /Ag	0.6	[16]
PTMA-b-PS	Poly(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylmethacrylat)-co-Poly(styrol)	Zn(ClO ₄) ₂	^b	0.4 vs. Ag ⁺ /Ag	0.6	[97]
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl	LiPF ₆	^c	3.5 vs. Li ⁺ /Li	0.5	[119]
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl	NaClO ₄	AN	0.3 vs. Ag ⁺ /Ag	0.5	[120]
DB-134	Disperse Blue 134	Bu ₄ NPF ₆	AN	0.25 vs. Ag ⁺ /Ag	0.4	[90]
PMVS	Poly(4-(methylviologen)styrol)	Bu ₄ NPF ₆	AN	-0.7 vs. Ag ⁺ /Ag	-0.5	[27, 121]
TMQ	2,3,6-Trimethylchinoxalin	LiBF ₄	PC	2.5 vs. Li ⁺ /Li	-0.5	[116]
15D3GAQ	1,5-Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)anthracen-9,10-dion	LiPF ₆	PC	2.25 vs. Li ⁺ /Li	-0.8	[122]
PTIO	2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid	Bu ₄ NPF ₆	AN	-1.27 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.1	[89]
NMP	N-Methylphthalimid	NaClO ₄	AN	-1.3 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.1	[120]
DB-134	Disperse Blue 134	Bu ₄ NPF ₆	AN	-1.51 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.4	[90]
P(BODIPY-TEGS)	Poly(BODIPY-co-Triethylenglycolmonomethyletherstyrol)	Bu ₄ NClO ₄	PC	-1.6 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.4	[91]
CPQ	(1S)-(+)-Campherchinon	Et ₄ NBF ₄	PC	-1.64 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.5	[118]
FL	9-Fluorenol	Et ₄ N ⁺ TFSI	AN	-1.64 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.5	[24]
NMP	N-Methylphthalimid	LiTFSI	DME	-1.79 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.6	[26]
PTP	Poly(thiophen)	Et ₄ NBF ₄	PC	-2 vs. Ag ⁺ /Ag	-1.8	[88]

AN: Acetonitril, DEC: Diethylcarbonat, DMC: Dimethylcarbonat, EMC: Ethylmethylcarbonat, PC: Propylencarbonat, TFSI: Bis(trifluormethan)sulfonimid.

^a Ungefähres Formalpotential gegen die Standardwasserstoffelektrode. Die Werte wurden aus $E_{Li^+/Li} = 3.04 V$ vs. SHE [25] und $E_{Ag^+/Ag} = -0.16 V$ vs. SHE (Gleichsetzen von E^0_{TEMPO} aus [119] und [120]) berechnet. ^b EC/DMC/DEC ^c EC/PC/EMC

2 Referenzelektroden und Elektrochemische Zellen

Für potentiostatische elektrochemische Experimente ist eine Referenzelektrode unerlässlich, deren elektrochemisches Potential mindestens über den Verlauf des Experiments, besser länger, stabil ist. In wässrigen Lösungen erfüllt die Silber-Silberchlorid-Elektrode, eine Referenzelektrode 2. Art, diese Anforderungen und ist nahezu universell einsetzbar. In der nicht-wässrigen Elektrochemie existiert kein vergleichbares System, stattdessen wird beispielsweise die Ag|AgCl-Elektrode über eine Salzbrücke mit der Messlösung verbunden [123, Kap. 6]. Geringe Kontaminationen der Messlösung zum Beispiel mit Wasser lassen sich dabei allerdings nicht vermeiden, was das System für die Untersuchung von BODIPYs unbrauchbar macht. Aus diesem Grund wurden im Laufe dieser Arbeit verschiedene Quasireferenzelektroden konstruiert, getestet und eingesetzt.

Auf der praktischen Ebene stellt sich für jedes elektrochemische Experiment die Frage, in welcher Zelle es durchgeführt werden soll. Im Vergleich zu nasschemischen Reaktionen, die im Labor in der Regel in Rundkolben durchgeführt werden, ist die Vielfalt in der Elektrochemie deutlich größer. Letztlich geht es in der Regel zwar „nur“ um die sinnvolle, mechanisch stabile, reproduzierbare und reversible Anordnung von zwei oder drei Elektroden und gegebenenfalls einer Membran in einem Flüssigkeitsgefäß, was einige kommerzielle Anbieter gut gelöst haben. Allerdings sind diese Zellen meistens für kleine Probenmengen zu groß dimensioniert, nicht kompatibel mit den eigenen Elektroden oder nur schwer modifizierbar. Im Laufe der Zeit wurden daher im Laufe dieser Arbeit einige elektrochemische Zellen entwickelt, die mit Acetonitril und anderen organischen Lösungsmitteln verwendet werden können und für kleine Probenmengen geeignet sind.¹

2.1. Referenzelektroden

Die einfachsten verwendeten Referenzelektroden (RE) sind Drähte aus Silber (*RE-Ag*) oder Platin (*RE-Pt*). Diese Elektroden sind kurzfristig potentialstabil, haben allerdings zwei Nachteile, welche sie für Elektrolyseexperimente unbrauchbar machen: Erstens verändert sich das Potential gelegentlich sprunghaft um bis zu 0.5 V, zweitens hängt das Potential von der Konzentration aller Spezies in der Lösung ab. Beides bereitete in der Cyclovoltammetrie keine großen Probleme (im Zweifel wurden die Messungen wiederholt), unter Elektrolysebedingungen jedoch ändern sich die Bulkkonzentrationen und damit das Referenzelektrodenpotential.

¹Den Versuchsaufbauten ein eigenes Kapitel einzuräumen, ist ungewöhnlich aber gerechtfertigt: Die Sonderstellung leitet sich erstens aus der Tatsache ab, dass die Entwicklung von Versuchsaufbauten zweifelsohne Teil des Forschungsprozesses sind, aber keine Experimente darstellen. Zweitens ist es ein Querschnittsthema, das zwar in jedem Methodenteil vorkommt, deren eigentlicher Beitrag zum Gelingen (oder Misslingen) der Experimente sich aber erst in der gesonderten Darstellung erschließt.

Abhilfe konnte geschaffen werden, indem eine kommerziell erhältliche Ag|Ag⁺-Referenzelektrode mit Silberdraht und Glasfritte (RE-7, ALS, Japan) mit der Messlösung (3 bis 10 mmol l⁻¹ BODIPY-1 und 0.3 bis 0.5 mol l⁻¹ Et₄NBF₄ oder Bu₄NPF₆ in Acetonitril) befüllt wurde (*RE-BODIPY*): Die Referenzelektrode enthält keine kontaminierenden Spezies, gleichzeitig verzögert die Glasfritte die Diffusion geladener BODIPY-Spezies in die Referenzelektrode so effektiv, dass diese über Tage potentialstabil blieb. Mit der Verwendung der *RE-BODIPY* diffundierte allerdings BODIPY-1 in die Fritte, angezeigt durch eine entsprechende Verfärbung. Sie konnte daher nicht für andere Messlösungen verwendet werden. Deshalb wurde in der Folge der Redoxelektrolyt weggelassen, die Referenzelektroden-Kammer enthielt neben Acetonitril also nur 0.1 mol l⁻¹ Bu₄NPF₆ (*RE-Bu₄NPF₆*) beziehungsweise Et₄NBF₄ (*RE-AgBF₄*). Von dieser RE wurden zwei Varianten konstruiert: Die *RE-mini* ist ein miniaturisierter Nachbau der RE-7, der mit dem Dreielektrodenaufbau *Standard-2* kompatibel ist. Die *RE-Gewinde* ist die mit dem entsprechenden Elektrolyten befüllte RE-7VT (ALS, Japan). Mit dem 1/4"-28 UNF-Gewinde kann sie in die Durchflusszelle *PTFE-3* eingeschraubt werden (vgl. Abschnitt 2.3.2). Mathias Piescheck entwickelte im Rahmen seiner Masterarbeit als weitere Variante eine Gel-Referenzelektrode, deren Potential über mehrere Monate stabil blieb [124].

2.2. Analysezellen

2.2.1. Einfacher Dreielektrodenaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden über 1000 Experimente im Dreielektrodenaufbau in einer ungeteilten Zelle durchgeführt. Diese Zahl spiegelt zweierlei wider: Erstens ist er oft das Mittel der Wahl, wenn Redoxelektrolyten untersucht werden sollen und zweitens zählt es sich aus, für seine konkrete Umsetzung etwas Aufwand zu betreiben. Einfache Handhabung auch in der Handschuhbox sowie Flexibilität standen bei den Überlegungen im Vordergrund.

Nach Versuchen mit Gummistopfen in einer vorangegangenen Arbeit [125] kamen in dieser Arbeit ausschließlich Elektrodenhalterungen in Form eines überlangen Stopfens (NS 29) aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) zum Einsatz, in den die Metallkerne von drei Lüsterklemmen eingelassen waren (Abb. 2.1a). Diese waren oben jeweils mit einem Schweißdraht ($\varnothing = 2$ mm) kontaktiert, auf welche eine vergoldete 2 mm-Buchse zum Anlöten montiert war, welche die Potentiostatenkabel aufnahmen. Einfaches Stecken führte hier zu stabileren und leitfähigeren Verbindungen als Löten. Auf der Unterseite können drei Drahtelektroden wie in einer Lüsterklemme fixiert und kontaktiert werden. Der einzige gravierende Nachteil dieses sehr nützlichen Bauteils ist, dass die Kontaktierungsschrauben den Elektrodendraht sehr kleinflächig verpressen und dieser Dellen davonträgt, die mit der Zeit zum Bruch führen (zumindest bei weichen Metallen wie Platin oder Silber). Versuche, die Drähte mit Aderendhülsen zu schützen führten zu einer nicht lösbaren Verbindung zwischen dieser und dem Platindraht, deshalb wurde darauf in der Folge verzichtet. Um die eigentliche Elektrodenfläche zu schützen, wurden die Drahtelektroden stets am gleichen Ende festgeschraubt. In Verbindung mit der PTFE-Elektrodenhalterung bildeten Glasgefäße entsprechender Länge diese Standard-Messzelle (Abb. 2.1b und 2.1c). Die Zellen waren unten verjüngt, um auch mit kleinen Elektrolytmengen ausreichende Füllhöhen zu erreichen. Die beiden Bauweisen können Elektrolytmengen von 0.5 bis 10 ml (*Standard-1*) beziehungsweise 2 bis 20 ml (*Standard-2*) aufnehmen. Mit den zusätzlichen Schlauchanschlüssen dienten sie daher gleichzeitig als Reservoirs für die Durch-

flusseexperimente. Große Referenzelektroden wurden seitlich durch Anschlüsse im Glasgefäß eingeführt (Abb. 2.1c). Große Arbeitselektroden wurden in einem Becherglas mit PTFE-Deckel untersucht, in dem mit Hilfe von Gummistopfen drei Laborklemmen fixiert waren (Abb. 2.1d).

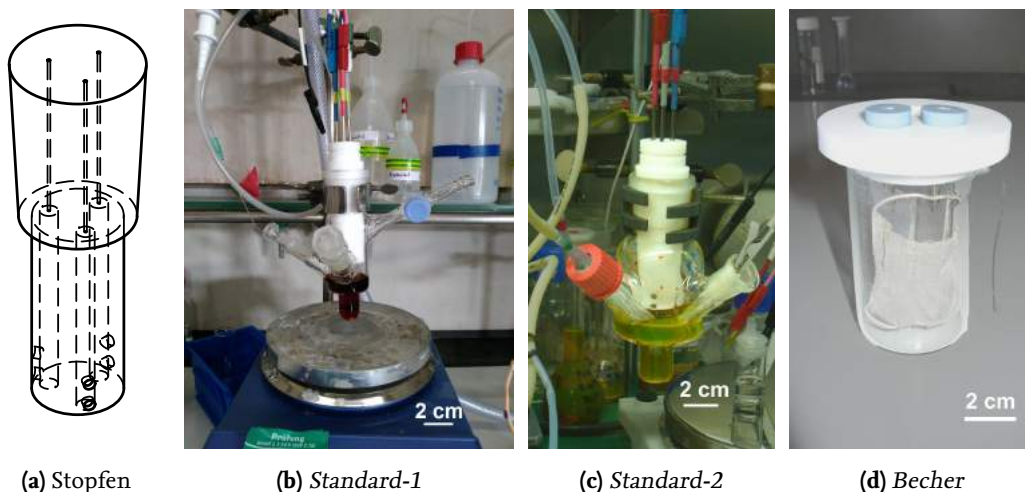


Abbildung 2.1.: (a) CAD-Zeichnung des PTFE-Rohlings für die Elektrodenhalterung, die in *Standard-1* und *Standard-2* eingesetzt wurde. (b–d) Messzellen für voltammetrische Messungen.

2.2.2. Zellen für rotierende Elektroden

Für Experimente an rotierenden Scheibenelektroden (*rotating disc electrode, RDE*) kamen die drei in Abbildung 2.2 gezeigten Zellen zum Einsatz. Zusätzlich zu den üblichen Anforderungen sollten RDE-Zellen oben geschlossen sein, denn die hohen Konvektionen führen zu einer deutlich schnelleren Verdunstung, was bei kleinen Volumina messbare Konzentrationsänderungen zur Folge hat. Außerdem sollte der Abstand zwischen der rotierenden Elektrode und den Gefäßwänden beziehungsweise den anderen Elektroden groß genug sein.

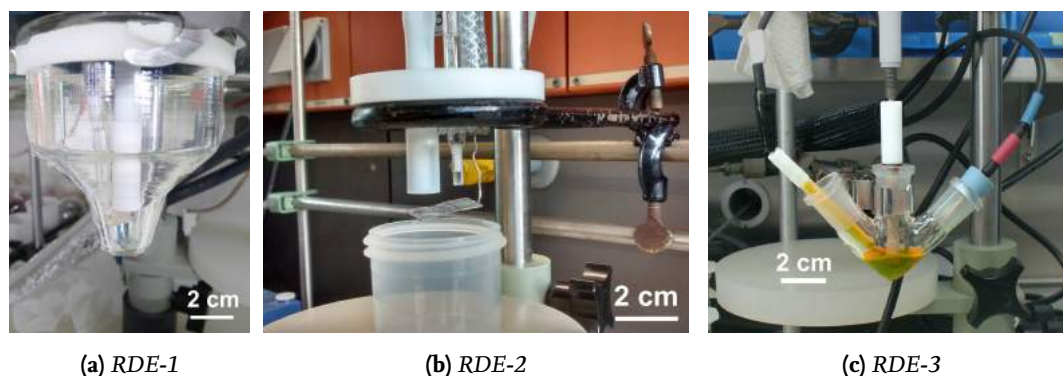


Abbildung 2.2.: Messzellen für die rotierende Scheibenelektrode.

Zelle *RDE-1* ist diejenige vom Hersteller (Abb. 2.2a). Sie lässt sich gut handhaben, benötigt aber relativ viel Probenvolumen (> 20 ml) oder sehr lange Elektroden. Werden kurze Elektroden (z. B. die nicht-wässrigen Referenzelektroden) lediglich mit Draht verlängert, geraten diese durch die von der rotierenden Elektrode erzeugten Strömung in Schwingung, was zu Rauschen

in den Messergebnissen führt. In der Zelle *RDE-2* kann mit deutlich kleineren Volumina gemessen werden (≥ 7 ml) und die Elektroden sitzen fest genug (Abb. 2.2b). In dem Messgefäß mit Schraubdeckel kann die Probe eine Weile gelagert werden, sodass mehrere Proben gleichzeitig vorbereitet werden können und aufwändige Messreihen schneller durchgeführt werden können. Allerdings ist das Material (Nalgene®, Polypropylen) nicht mit allen Proben kompatibel. Die kleinsten Volumina werden für Messungen mit der Zelle *RDE-3* benötigt (2 ml), die Reproduzierbarkeit wird jedoch dadurch eingeschränkt, dass die Referenzelektrode bei jedem Probenwechsel neu zur Arbeitselektrode ausgerichtet werden muss (Abb. 2.2c).

2.2.3. Zellen für Membranuntersuchungen

Für Messreihen an Membranen müssen diese schnell, reproduzierbar und flüssigkeitsdicht in Messzellen eingespannt werden können. Dafür haben sich KF-Glasflansche (NW 16) in Verbindung mit Spannketten der Firma EVAC bewährt. Je nach ihrer Dicke wurden die Membranen etwas unterschiedlich eingespannt (Abb. 2.3).²

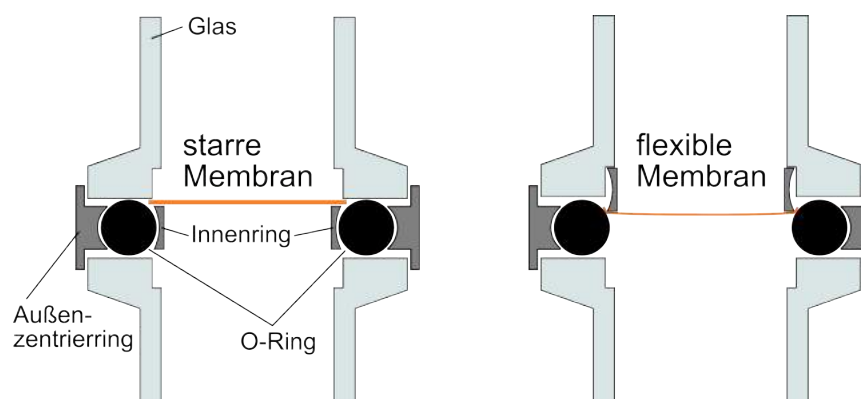


Abbildung 2.3.: Maßstabsgetreue Schnittzeichnung des bei *Mem-P* und *Mem-Z1* verwendeten Klemmechanismus, die das Einspannen unterschiedlicher Membranen verdeutlicht. Aus: [125].

Die einfachste Messzelle für Membranen ist diejenige zur Bestimmung der Permeabilität (Zelle *Mem-P*, Abb. 2.4a). Rühren und einfache Probennahme sind die einzigen Anforderungen.

Für elektrochemische Messungen müssen zusätzlich Elektroden angebracht werden, die verwendeten Anordnungen sind dabei sehr vielfältig [125]. Für Impedanzmessungen genügen zwei zur Membran koplanar und möglichst äquidistant angebrachte inerte Elektroden. Zu diesem Zweck wurde in der vorangegangenen Masterarbeit die Zelle *Mem-Z1* entwickelt [125] (Abb. 2.4b). Als Elektroden kommen Graphitzylinder ($l = 1$ cm, $\varnothing = 15$ mm, CP Graphite, Wachtberg) zum Einsatz, die angebohrt und mit Edelstahldraht ($\varnothing = 0.6$ mm, LS370031 JV, Goodfellow) fixiert und kontaktiert werden. Der Draht wurde durch Naturkautschukstopfen ($\varnothing = 15/18$ mm, $l = 20$ mm, VWR) gezogen, welche die Zelle abdichten und die Elektroden koplanar zur Membran anordnen. Die angewinkelte Zuführung dient zum Befüllen oder zum Einbringen zusätzlicher Referenzelektroden.

²Nicht zu flexible Membranen können mit einer einfachen Hebelstanze ($\varnothing = 18$ mm) aus dem Bastelbedarf zugeschnitten werden. Flexible Membranen benötigen etwas größere Durchmesser, und können entweder mit einer Nagelschere oder einem scharfklingigen Kreismesser ausgeschnitten werden. Letzteres wurde in diesem Fall von der Feinmechanikwerkstatt hergestellt; im Handel konnte sie nicht gefunden werden.

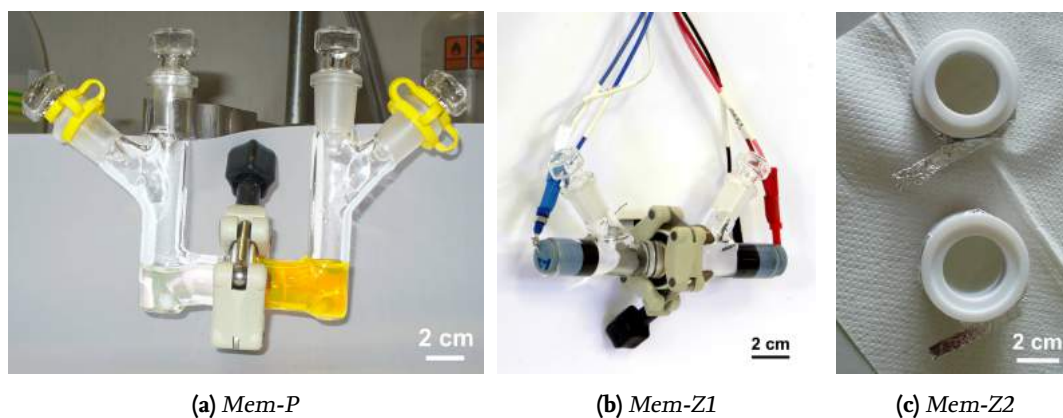


Abbildung 2.4.: Messzellen für Membrancharakterisierungen.

Ein anderes Dichtungskonzept wird mit der Zelle *Mem-Z2* verfolgt (Abb. 2.4c).³ Vier passige PTFE-Teile werden mit einer Schraubzwinge so verpresst, dass keine zusätzlichen Dichtungsmaterialien nötig sind. Kleine Löcher bilden die Ein- und Auslässe sowie die Zuführungen für die Elektrodenkontaktierung. Für Impedanzmessungen wurden kreisförmig zugeschnittene Edelstahlfolien rückseitig mit Aluminiumfolie kontaktiert und an den Rändern mit Parafilm abgedichtet. Der Vorteil dieser Zelle liegt eindeutig in der einfachen Handhabung und dem sehr guten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Durch den PTFE-Kaltfluss nahm die Dichtwirkung allerdings mit fortwährender Nutzung ab, sodass zusätzlich mit zurechtgeschnittenen Ringen aus Parafilm abgedichtet werden musste, die jedoch häufiger erneuert werden mussten. Eine lohnenswerte Weiterentwicklung wäre ein ähnliches Design aus Polyetheretherketon (PEEK) in Verbindung mit Flach- oder besser O-Ring-Dichtungen.

2.3. Elektrolysezellen

Herzstück einer Redox-Flow-Batterie ist die Elektrolysezelle; hier finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Im technischen Maßstab wird dieser Teil auch *Stack* (engl. kurz für Bipolarplatten-Stapel), Leistungsteil, *power unit* oder elektrochemischer Reaktor genannt. Dort bestehen die Zellen aus Stapeln von Bipolarplatten mit eingefrästen Flussfeldern, Membranen und Dichtungen. Diese Anordnung gewährleistet ein großes Oberfläche:Volumen-Verhältnis, sodass der Massentransferwiderstand minimal und der Bauraum klein sind. Im Labor stehen hingegen die in Abbildung 2.5 aufgeführten Kriterien im Vordergrund.

2.3.1. Batch-Elektrolysezelle

Um Redoxelektrolyte, Elektroden und Membranen auf ihre Eignung als Komponenten einer Redox-Flow-Batterie zu testen, braucht es keinen Durchflussreaktor. Eine nicht-durchströmte *Batch*-Zelle kann dafür ebenso verwendet werden. Probleme mit Schläuchen und Pumpen entfallen somit. Im Prinzip können sogar ungerührte Zellen wie die *Mem-Z2* verwendet werden. In diesem Fall ist die Diffusionsüberspannung allerdings sehr hoch.

Aus diesem Grund wurde eine gerührte Batch-Zelle entwickelt, wenngleich mit einem Durch-

³*Mem-Z2* wurde von Vitali Raev (Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig) ausgeliehen und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt.



Abbildung 2.5.: Anforderungen an Elektrolysezellen im Labormaßstab (linke Spalte) und welche Maßgaben für die Konstruktion davon abgeleitet werden können (rechte Spalten).

flussbetrieb eine stärkere Konvektion erzeugt werden kann. Die Zelle *Batch-1* besteht aus einem PTFE-Block, in den zwei Kammern und ein Rahmen für die Aufnahme einer Membran gefräst sind (Abb. 2.6)⁴. Der dazu passende Deckel fixiert die Elektroden im reproduzierbaren Abstand. Im Vergleich zur häufigen Sandwich-Bauweise ist diese Zelle deutlich leichter zusammenzubauen und weniger anfällig für Leckagen. Probleme bereitete vor allem der Rahmen für die Membran. Er verformte sich mit der Benutzung und musste in der weiteren Verwendung zusätzlich mit erwärmtem Parafilm und PTFE-Band abgedichtet werden, was ohne die Möglichkeit nachträglicher Verpressung stets mehrere Anläufe erforderte. Infolgedessen eignet sich diese Zelle nicht für Versuchsreihen, in denen die Membran häufig gewechselt werden muss. In manchen Fällen stieg die Elektrolytflüssigkeit in dem schmalen Spalt zwischen Membranrahmen und PTFE-Block auf und ging so für die elektrochemischen Experimente verloren. Zusätzlich war die Verdunstungsrate im Vergleich zu den geschlosseneren Bauformen höher, sodass bei mehrstündigen Experimenten der Deckel zusätzlich abgedichtet werden musste.

2.3.2. Durchflusszellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zellen *NC-1* und *PTFE-1* mit ihren Varianten *PTFE-2* und *PTFE-3* eingesetzt. Die *NC-1* basiert auf einer Brennstoffzelle und wurde in der vorangegan-

⁴Das Design basiert auf den Zellen von Waldemar Sauter (Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie, TU Braunschweig), der auch einen dazu passenden Thermostat-Block entwickelt hat.

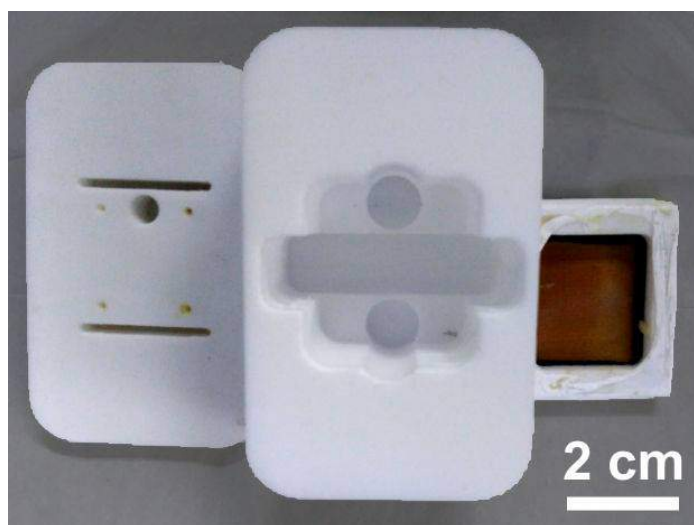


Abbildung 2.6.: Batch-Elektrolysezelle. In der Mitte der PTFE-Block mit den beiden Kammern und Aussparungen für Rührfische und den Membranrahmen, welcher rechts daneben liegt. Links der Deckel mit Schlitten für die Blechelektroden, der Aufnahme für die RE und Löchern für die Befüllung/Probennahme im Betrieb.

genen Arbeit zu einer nicht-wässrigen Flusszelle weiterentwickelt [125] (Abb. 2.7). Sie besteht durch ein sehr gutes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Allerdings ist der Zusammenbau aufwändig und die Zelle benötigt poröse, komprimierbare Elektroden, also Vliese auf Kohlenstoffbasis, wenn sich die Flussfeldplatten als solche nicht bereits als Elektrodenmaterial eignen (vgl. Kapitel 6).

Die Zelle *PTFE-1* ist eine angepasste MicroFlowCell® des dänischen Herstellers ElectroCell (Abb. 2.8a). Eine Membran, Butylkautschuk-Flachdichtungen und PTFE-Platten mit passenden Aussparungen⁵ werden zu einer Durchflusszelle gestapelt (Abb. 2.8a). Ein Gitter in den Elektrodenkammern verwirbelt den Elektrolyten. In der *PTFE-1* ist die Elektrode gleichzeitig der Ableiter, daher konnte nur platinisiertes Titan als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. In der Weiterentwicklung *PTFE-2* wurden die Dichtungen verändert, sodass dünne Bleche aus jedwedem Material als Elektrode fungieren können (Abb. 2.8b). Bei der *PTFE-3* wurde auf der Arbeitselektroden-seite ein zusätzliches 1/4" 28-UNF-Gewinde geschnitten, in welches eine Referenzelektrode (RE7-VT, ALS, Japan) eingeschraubt werden kann (Abb. 2.8c).

2.3.3. Zellen abdichten

Ein wiederkehrendes Problem bei jeglichen geteilten Zellen ist die mangelnde Dichtigkeit. Der Erfahrung nach muss jede Zelle nach wiederholter Benutzung an der einen oder anderen Stelle nachträglich abgedichtet werden. Für kleine Räume mit starker Verpressung (Gewinde, Nuten) wurden in dieser Arbeit gute Erfahrungen mit PTFE-Band gemacht. Größere oder unregelmäßig geformte Spalten wurden mit zurecht geknetetem, teilweise mit Heißluft erwärmtem Parafilm geschlossen. Eine 1:1-Mischung aus Bienenwachs und Kolophonium funktioniert ebenfalls [30, S. 44]. Sehr kleine Spalten können eventuell auch mit PTFE-Spray erreicht und nachträglich geschlossen werden.

⁵Die PTFE-Platten lassen sich gut mit einer CNC-Fräse zuschneiden. Halogenfreie Kautschuke werden am Laser geschnitten, andere händisch mit Skalpell und Lochzange.

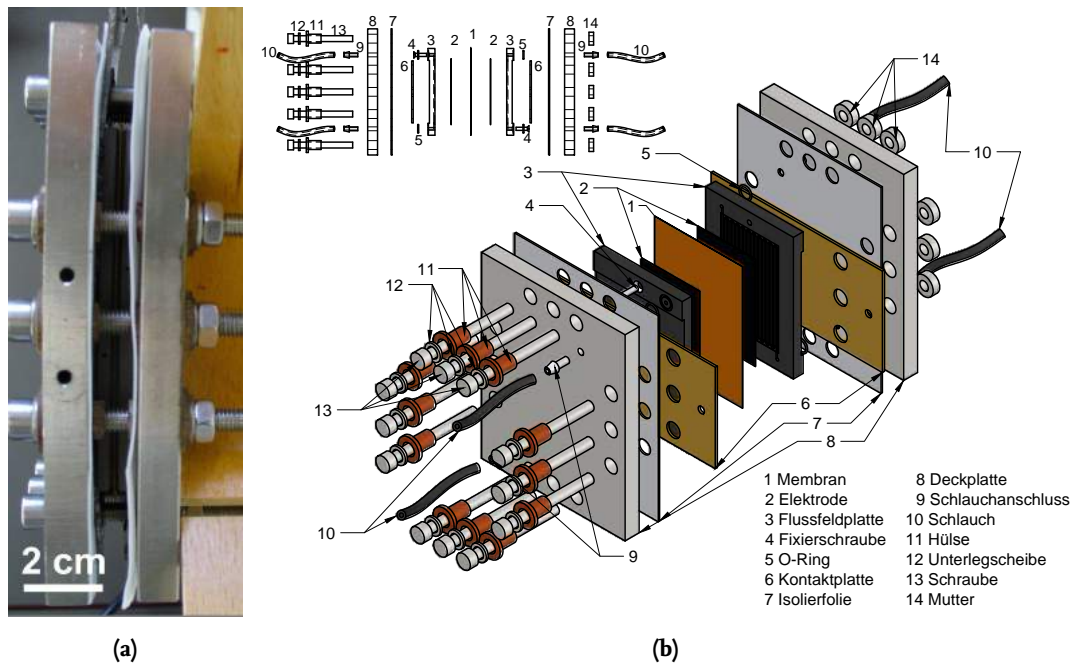


Abbildung 2.7.: (a) Foto und (b) Explosionszeichnung von Zelle NC-1.

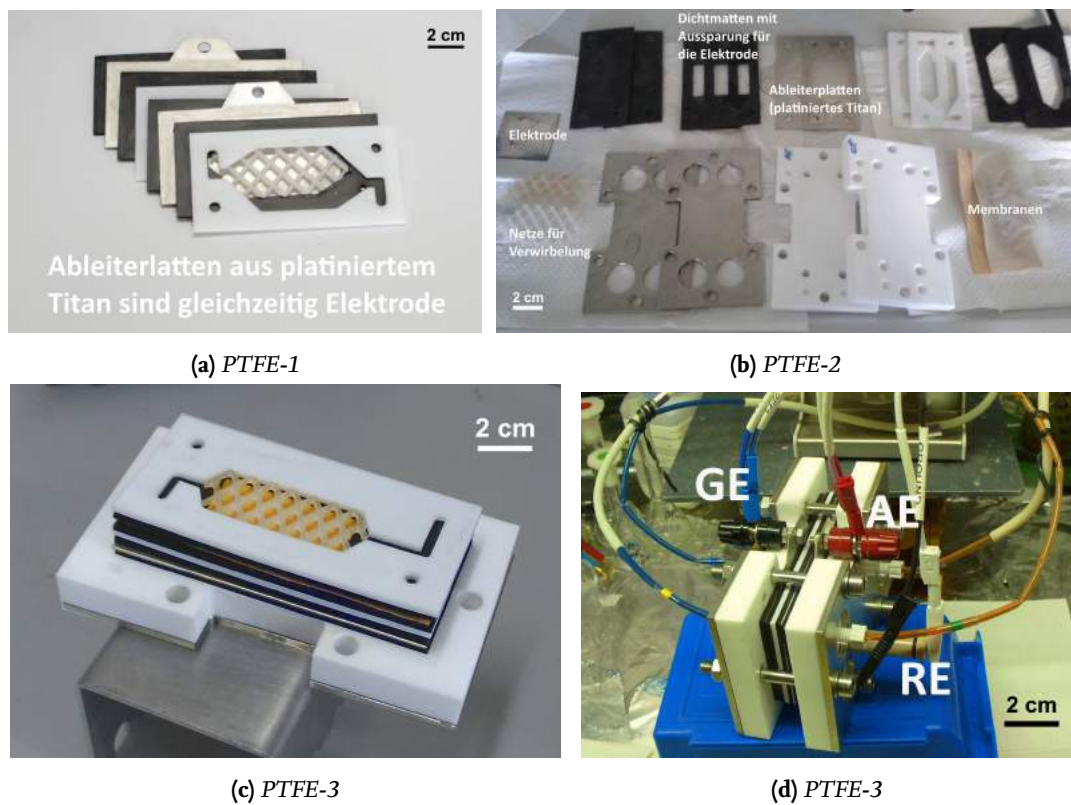


Abbildung 2.8.: Die Flusszelle aus PTFE in zerlegter und zusammengebauter Form. Die Beschriftungen heben die Besonderheiten der einzelnen Varianten hervor.

3 Redoxaktive Spezies

3.1. Grundlagen

3.1.1. Bordipyrromethen (BODIPY)

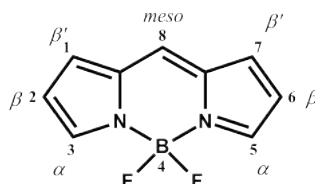
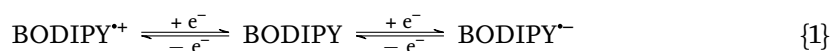


Abbildung 3.1.: Allgemeine Strukturformel von BODIPY.

Bordipyrromethene (BODIPYs) sind Derivate der in Abbildung 3.1 gezeigten synthetischen Verbindung. Sie zeichnen sich durch hohe chemische und photochemische Beständigkeit sowie vielseitige Möglichkeiten zur Funktionalisierung aus, mittels derer physikalische und chemische Eigenschaften gezielt beeinflusst werden können. Insbesondere die starke Absorption und Fluoreszenz vieler Derivate führte zu einem breiten Forschungsinteresse, Patentierung und Kommerzialisierung. BODIPYs finden als biochemische Lumineszenzmarker, Laserfarbstoff, Chemosensor, Chromophor, Photosensitizer und vielen weiteren Bereichen Anwendung, oder wurden dafür vorgeschlagen [126]. Weniger Beachtung fand die Tatsache, dass einfache BODIPY-Derivate in aprotischen organischen Lösungsmitteln sowohl zu stabilen Radikalanionen reduziert als auch zu stabilen Radikalkationen oxidiert werden können:



Die entsprechenden Redoxpotentiale unterscheiden sich um mehr als 2 V. Aufgrund dieser Eigenschaft können mit diesen Verbindungen im Prinzip Ein-Spezies-Flussbatterien mit Zellspannungen von über 2 V konstruiert werden. F. Harnisch, U. Schröder und M. Bröring von der TU Braunschweig patentierten diese Idee im Jahr 2012 [127]. Allerdings gelang es ihnen und ihren Mitarbeiter_innen nicht, solch eine Redox-Flow-Batterie zu konstruieren, davon zeugt unter anderem diese Arbeit. Winsberg et al. publizierten im Jahr 2016 den ersten erfolgreichen Versuch, das BODIPY-Motiv für die elektrochemische Energiespeicherung zu nutzen. Dafür copolymerisierten sie *meso*-Vinylbenzyl-substituiertes BODIPY mit (Vinylbenzyl)triethylenglycolmonomethylether (Anolyt) beziehungsweise (Vinylbenzyl)trimethylammoniumperchlorat (Katholyt), um die Löslichkeit zu erhöhen und die Permeabilität zu verringern. Als Grundelektrolyt wurden $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ in Propylencarbonat eingesetzt [91]. Das Lösungsmittel und/oder die Anbindung an das Polymer scheinen das Radikalkation ausreichend zu stabilisieren.

Einfluss des Substitutionsmusters auf Radikalstabilität und Redoxpotential

Obwohl die vertieften elektrochemischen Eigenschaften von BODIPYs in der Vergangenheit nicht im Fokus der Untersuchungen standen, wurden dennoch viele BODIPY-Derivate cyclovoltammetrisch untersucht, schließlich können aus den Redoxpotentialen das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und das LUMO (*lowest occupied molecular orbital*) berechnet werden. Die Einflüsse der Substituenten auf das elektrochemische Verhalten wurden teilweise bereits zusammengefasst [128, 129]. An dieser Stelle wird der Fokus auf die für die Energiespeicherung relevanten Eigenschaften *Radikalstabilität* und *Redoxpotentiale* gelegt und anhand der elektrochemischen Eigenschaften von etwa 150 BODIPY-Derivaten gezeigt, wie diese von den Substituenten beeinflusst werden (vgl. Abb. 3.1).

meso-Substituenten (Position 8) Die Elektronendichte an C8 ist im Grundzustand und im LUMO relativ hoch [130, 131]. Experimentell schlägt sich dies in einer irreversiblen Reduktion *meso*-freier BODIPYs nieder. Im CV tritt im Anschluss an die Reduktion bei etwa -0.4 V vs. Fc^+/Fc eine nicht-diffusionskontrollierte „Oberflächenwelle“ (*surface wave*) auf [126, 128, 132, 133]. Daraus wird gefolgert, dass das Produkt an der Oberfläche adsorbiert wird, allerdings ohne dort zu polymerisieren [133]. Substituenten an C8 stabilisieren das Radikalanion. Die reversible Reduktion solcher BODIPYs wurde spektroelektrochemisch bestätigt [134]. Allerdings tragen Alkyl- und *ortho*-freie Arylsubstituenten ein acidisches H-Atom in unmittelbarer Nähe des elektronenreichen C8-Atoms, sodass Radikalanionen dieser BODIPYs zur intramolekularen Protonierung neigen könnten. In Acetonitril aufgenommene CVs von Derivaten mit Phenyl- oder Toly substituenten an C8 führen zu Oberflächenwellen [126, 132, 135], während dies für Alkyl- und Nitrils substituenten nicht gilt [132]. Auch das Lösungsmittel scheint eine Rolle zu spielen, denn in Dichlormethan aufgenommene CVs von *meso*-Aryl-BODIPYs zeigen ebenfalls keine Oberflächenwelle [126, 135]. Folglich schützen *ortho*-substituierte Aryle die *meso*-Position effektiv. Über den Einfluss des *meso*-Substituenten auf die Stabilität des Radikalkations ist nichts bekannt.

Das Redoxpotential der Reduktion wird durch *meso*-Substituenten stark beeinflusst. Delokalisierende und elektronenaufnehmende Substituenten (Akzeptoren) führen zu weniger negativen Reduktionspotentialen. Das Oxidationspotential verschiebt sich in die gleiche Richtung, wenn auch weniger stark. Akzeptoren an C8 führen daher insgesamt zu einer Verkleinerung des Abstands zwischen HOMO und LUMO [128, 129, 136–139]. Donorsubstituenten verhalten sich analog dazu: Sie erhöhen die Energieniveaus von HOMO und LUMO, wobei der Einfluss auf das LUMO größer ist [129, 140]. Für $\alpha,\alpha,\beta',\beta'$ -Methyl-BODIPYs können die HOMO- und LUMO-Energien auf Basis der Substituentenparameter der *meso*- und β -Substituenten berechnet werden [129].

β' -Substituenten (Positionen 1 und 7) Der Einfluss der Substituenten an C1 und C7 auf die elektrochemischen Eigenschaften von BODIPYs wurde bislang nicht untersucht. Die systematische Auswertung vorhandener CVs wird dadurch erschwert, dass trotz der Fülle der Arbeiten an diesen Positionen relativ wenig variiert wurde; in fast allen Fällen tragen C1 und C7 symmetrisch je ein Proton oder eine Methylgruppe. Dennoch kann aus den vorhandenen Voltammogrammen der Schluss gezogen werden, dass die β' -Position nicht kritisch für die Stabilität der Radikalanionen und -kationen ist, vorausgesetzt die anderen Positionen sind entsprechend substituiert. Im Falle der Reduktion stabilisieren aromatische Donoren in *meso*-Position das Radikalanion

ausreichend [138, 141, 142]. In einem anderen Fall führten Thienylgruppen in α -Position, also starke Donoren, zu einer quasireversiblen Oxidation β' -freier BODIPYs [143, 144].

Wechselwirkungen zwischen *meso*- und β' -Substituenten Das π -System eines Arylsubstituenten in *meso*-Position kann teilweise mit dem π -System der BODIPY-Einheit überlappen, wenn der Diederwinkel klein ist. Dieser hängt von der sterischen Einschränkung des Aryls durch β' -Substituenten ab. Bei Überlappung erstreckt sich allerdings nur das LUMO des BODIPYs in den Benzolring des Substituenten, das HOMO wird nicht beeinflusst [137]. Die oben erwähnten Einflüsse aromatischer *meso*-Substituenten auf die Redoxpotentiale bestätigen dieses Bild.

β -Substituenten (Positionen 2 und 6) β -freie BODIPY-Radikalkationen unterliegen radikalischer Dimerisierung beziehungsweise Oligomerisierung [128, 145, 146]. Das resultierende Dimer wird bei Potentialen oxidiert, die etwas weniger positiv sind als das erste Oxidationspotential des Monomers. Funktionalisierungen mit Alkylen [132, 146] oder Iodid [147] stabilisieren das Radikalkation, allerdings nicht dauerhaft. Die entsprechenden CVs zeigen reversible anodische Wellen bei schnellen, und irreversible Wellen bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten. Das spricht eher für eine Verlangsamung als Inhibierung der Dimerisierung. Substitution kann sich auch negativ auf die Radikalkationenstabilität auswirken, wenn der Substituent selbst nicht stabil ist. Nach Erweiterung des HOMO der BODIPY-Einheit durch Anthracenylsubstituenten an C2 und C6, verläuft die Oxidation zum Radikalkation irreversibel. Die π -Orbitale analoger Anthrachinoylsubstituenten überlappen hingegen nicht mit dem BODIPY-HOMO und die Oxidation verläuft reversibel [147].

Die Stabilität des Radikalanions scheint durch β -Substituenten nicht beeinflusst zu werden [61, 118, 146–148].

Funktionalisierungen an den Positionen 2 und 6 beeinflussen die Redoxpotentiale. Je elektronenziehender der Substituent ist, desto einfacher ist die Aufnahme eines Elektrons; die Grenzorbitalenergien werden dementsprechende abgesenkt und die Redoxpotentiale zu positiveren Werten verschoben [132, 146].¹ Für elektronenschiebende Gruppen gilt der umgekehrte Fall. Der Effekt wird verstärkt, wenn sowohl C2 als auch C6 substituiert werden [129, 147, 149]. In der Tendenz beeinflusst eine Erweiterung des π -Systems das HOMO des BODIPYs stärker als das LUMO. Folglich vergrößern π -Akzeptoren den HOMO-LUMO-Abstand, während π -Donoren diesen verkleinern [147, 150].

Wechselwirkungen zwischen β - und benachbarten Substituenten α - und β' -Methylgruppen behindern Substituenten in β -Position sterisch, was planare π -Substituenten in eine verzogene Konfiguration zwingt [130]. Solche π -Orbitale können dennoch mit dem HOMO (bei Donoren) beziehungsweise LUMO (bei Akzeptoren) der BODIPY-Einheit überlappen, mit den oben genannten Einflüssen [147]. Sehr große α -Substituenten erhöhen die Radikalkationenstabilität β -freier BODIPYs, wahrscheinlich durch sterische Abschirmung [128, 151].

α -Substituenten (Positionen 3 und 5) Die Stabilität von BODIPY-Radikalkationen hängt stark von den α -Substituenten ab. Die Entfernung einer α -Methylgruppe von 1,2,3,5,6,7-Hexamethyl-BODIPY macht sich im CV durch auftretende Irreversibilitäten des Oxidationssignals bemerkbar [128]. α -freie Radikalkationen können an dieser Position dimerisieren, wenngleich langsa-

¹Eine Ausnahme zu dieser Regel ist die *t*-Butylgruppe, welche in der Reihe der Alkylsubstituenten einen ähnlichen Effekt auf die Redoxpotentiale hat wie die Ethylgruppe [128, 132].

mer als an den β -Positionen [128, 135, 145]. Die Radikalanionenstabilität hingegen hängt nicht von den α -Substituenten ab, wie mehrere Beispiele mit sauberen CVs belegen [134, 138, 152].

Die Positionen C3 und C5 wurden verschiedentlich mit π -Donoren funktionalisiert. Diese vergrößern einerseits das π -System, sodass das HOMO angehoben und das LUMO abgesenkt werden. Andererseits hebt der elektronenschiebende Charakter sowohl HOMO als auch LUMO an. Effektiv heben π -Donoren das HOMO-Energieniveau an; das LUMO bleibt konstant [153] oder wird ebenfalls angehoben [151].

Position 4 Substitution eines oder beider Fluoratome mit anellierten Ringsystemen beeinflusst die Radikalstabilität nicht. Diese erhöhen jedoch die Elektronendichte in der BODIPY-Einheit, was sowohl HOMO als auch LUMO anhebt. Allerdings ist der Einfluss auf das LUMO größer, was einen größeren Abstand der Formalpotentiale zur Folge hat [154]. Eine Catecholatgruppe hingegen zieht Elektronendichte vom HOMO, dieses wird deutlich abgesenkt [134].

Schlussfolgerungen Zusammengefasst begünstigt folgendes Substitutionsmuster die Stabilität der BODIPY-Radikale: C8 muss substituiert sein, um das Radikalanion zu stabilisieren. Um eine intramolekulare β -H-Übertragung zu verhindern, sollte dieser Substituent ein 2,6-substituierter Aromat sein, zum Beispiel Mesityl. Die Beschaffenheit der Substituenten an C1 und C7 spielen eine nachrangige Rolle; die üblichen Methylgruppen scheinen ausreichend zu sein. C2 und C6 sowie C3 und C5 sollten jeweils symmetrisch substituiert sein, um die Reaktivität auf beiden Seiten gering zu halten. Voluminöse Gruppen könnten durch sterische Abschirmung zusätzlichen Schutz vor nucleophilen Angriffen des Radikalkations bieten. Die Position 4 kann die übliche BF_2 -Gruppe tragen. Alle Aussagen wurden auf Grundlage der Cyclovoltammogramme in den zitierten Arbeiten getroffen. Dabei muss beachtet werden, dass die Radikalanionenstabilität erstens nicht aus CVs allein bestimmt werden kann und zweitens vom Lösungsmittel und den weiteren Messbedingungen abhängt.

Das Reduktions- und das Oxidationspotential können auf vielfältige Weise annähernd parallel auf der Potentialskala verschoben werden, falls das elektrochemische Fenster des Grundelektrolyten dies erfordert. Benzylgruppen an der Position 4 oder elektronenschiebende Gruppen an einer der anderen Positionen verschieben die Redoxpotentiale beispielsweise zu negativeren Werten, Akzeptoren haben in der Regel den gegenteiligen Effekt.

3.1.2. Elektrochemische Methoden

Die grundlegenden Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung der Redoxspezies sind in allen Fällen gleich. Die meisten dynamischen² elektrochemischen Experimente mit Gleichstrom liefern im Grunde die gleichen Informationen: einen Ausschnitt aus einem „Informationsraum“ mit den drei Dimensionen Spannung, Stromstärke und Zeit(skala). Ein einzelnes Experiment kann demnach als Punkt in diesem oder Linie durch diesen Raum aufgefasst werden (Abbildung 3.2). Im Folgenden ist kurz dargestellt, wie die elektrochemischen Kenngrößen aus den einzelnen Methoden berechnet wurden. Die experimentellen Details sind in den Abschnitten *Materialien und Methoden* der jeweiligen Redoxspezies angegeben.

Cyclovoltammetrie (CV)

Bei der Cyclovoltammetrie (CV) wird die Spannung zeitlich linear variiert, was bei mehreren Durchläufen zu einem sägezahnförmigen Potential-Zeit-Diagramm führt und ihr den Namen

²Dynamische Methoden sind solche, bei denen das Eingangssignal (Spannung oder Stromstärke) zeitlich variiert wird.

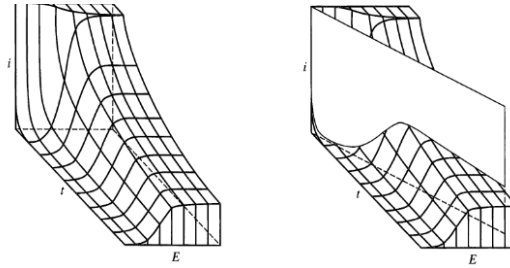


Abbildung 3.2.: i - t - E -Fläche einer vollständig reversiblen Reaktion und Schnitt durch diese Fläche, der dem Hinlauf eines Cyclovoltammogramms entspricht. Die E -Inkremente sind $60/n$ mV breit. Abbildung aus [155]: Reprinted with permission from W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **32**, 1509 (1960). Copyright 1960, American Chemical Society.

Dreieckspannungsmethode einbrachte. Die Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{dE}{dt}$ gibt die Zeitskala des Experiments vor. Es werden sowohl Faradaysche als auch nicht-Faradaysche Prozesse beobachtet. Das Formalpotential $E^{0'}$ ist dasjenige Elektrodenpotential, an dem an der Elektrodenoberfläche die Konzentration der oxidierten Spezies gleich der Konzentration der reduzierten Spezies ist, wie durch die *Nernst-Gleichung* gegeben ist:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (3.1)$$

Ferner verlaufen Oxidation und Reduktion bei $E^{0'}$ gleich schnell. Für eine elektrochemische reversible, symmetrische ($\alpha = 0.5$) Redoxreaktion entspricht $E^{0'}$ dem Mittelwert der Peakpotentiale von Hin- und Rücklauf, $E_{\text{p,hin}}$ und $E_{\text{p,rück}}$, des Cyclovoltammogramms.

$$E^{0'} = \frac{E_{\text{p,hin}} + E_{\text{p,rück}}}{2} \quad (3.2)$$

Für eine reversible Redoxreaktion ist der Peakstrom i_p im Voltammogramm definiert durch:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^* \cdot v^{1/2} \quad (3.3)$$

$m = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} c^*$ ist demnach die Steigung einer Auftragung von i_p gegen \sqrt{v} , woraus der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden kann [1, S. 231]. Die Bestimmung von i_p ist fehleranfällig, da die Grundströme potentialabhängig sind und abgeschätzt oder extern bestimmt werden müssen, was wiederum eigene Fehlerquellen birgt. Außerdem ist in der Regel nur schwer zu evaluieren (und in den seltensten Fällen direkt ersichtlich) woher Abweichungen vom idealen Fall rühren. Die häufigsten Einflüsse sind unkompenzierte Widerstände, kapazitive Beiträge, fehlerhaft bestimmte Elektrodengröße, Quasireversibilität, ungleiche Durchtrittsfaktoren für Hin- und Rückreaktion, unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und Nebenreaktionen. Deswegen wurde in dieser Arbeit auf die Bestimmung kinetischer Parameter aus CV-Daten nach der Methode von Nicholson verzichtet [156]. Auf eine Variante der Cyclovoltammetrie, die Elektrolyse-Cyclovoltammetrie, wird in Abschnitt 3.3 gesondert eingegangen.

Gleichstromvoltammetrie (LSV)

Die Gleichstromvoltammetrie (*linear sweep voltammetry*, LSV) ist identisch zur Cyclovoltammetrie, mit dem Unterschied, dass der Potentialvorschub nicht umgekehrt wird. Die Formeln und Ergebnisse entsprechen denjenigen des Hinlaufs im CV. Die LSV wurde hier angewendet, um die Peakstromhöhe des Rücklaufs genauer zu erfassen, indem der Rücklauf von der Hinreaktion unabhängig aufgenommen wird.

Gleichstromvoltammetrie an der rotierende Scheibenelektrode (RDE)

An der rotierenden Scheibenelektrode (*rotating disk electrode*, RDE) herrschen definierte konvektive Bedingungen. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit ω nähert sich die Diffusionsgrenzschicht der Elektrodenoberfläche an.³ Im Gegensatz zu hydrostatischen Methoden ist die Dicke der Diffusionsgrenzschicht bei der RDE unabhängig von der Zeit. Der resultierende diffusionslimitierte Grenzstrom i_l ist durch die *Levich-Gleichung* gegeben [1, S. 339]:

$$i_l = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c^* \quad (3.4)$$

Darin ist ν die kinematische Viskosität. Der Diffusionskoeffizient kann aus RDE-Messungen bestimmt werden, indem der Grenzstrom i_l gegen $\sqrt{\omega}$ aufgetragen wird. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $m = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}c^*$, woraus D erhalten werden kann. Eine Ermittlung aus den reziproken Strömen und Auftragung gegen die reziproke Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit ist alternativ möglich [1, S. 341 f.].

In einem Ersatzschaltkreis sind die mit Ladungsdurchtritt (*charge transfer*, CT) und Massentransferlimitation assoziierten Widerstände seriell angeordnet, also $R = R_l + R_{ct}$ [1, S. 24]. Gemäß der 1. Kirchhoffschen Regel und dem Ohmschen Gesetz setzt sich der Summenstrom i demnach aus den reziproken Werten des kinetisch limitierten Stromes i_K und des diffusionslimitierten Stromes zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} &= \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_l} \\ &= \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c^*} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Aus der *Koutecký-Levich-Gleichung* (3.5) kann i_K ermittelt werden, indem für eine Reihe von Spannungswerten (aus den E - i -Kurven) $1/i$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ aufgetragen wird (*Koutecký-Levich-Analyse*) [157].⁴ i_K kann mittels Anpassung an die *Butler-Volmer-Gleichung* (3.6) ausgewertet werden. Die Überspannung η ist die Spannung, um welche das Gleichgewichtspotential E_{eq} überschritten wird, also $\eta = E - E_{eq}$.⁵

$$i_K = i_0 \left[\exp \left(-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{RT} \right) \right] \quad (3.6)$$

³An den Rotatoren wird die Rotationsgeschwindigkeit üblicherweise in Umdrehungen pro Minute (*rounds per minute*, *rpm*) angegeben, für die Auswertung hingegen ist die Winkelgeschwindigkeit ω [rad s^{-1}] hilfreicher. Für die Umrechnung gilt $1 \text{ rpm} = 2\pi/60 \text{ rad s}^{-1}$.

⁴Besonders anschaulich ist die Koutecký-Levich-Analyse auf <http://voltammetry.net> erklärt [158].

⁵Im Folgenden wurde diese Beziehung durch die häufig anzutreffende Näherung $\eta = E - E^0$ ersetzt. Strenggenommen gilt dies nur für äquimolare Lösungen der reduzierten und oxidierten Spezies, da die Nernst-Gleichung $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}^*}{c_{red}^*}$ definiert [1, S. 98].

Auf diese Weise werden die Austauschstromdichte i_0 und der Durchtrittsfaktor α erhalten. Eine einfache Alternative dazu ist die *Tafel-Auftragung*. Dazu wird $\log_{10} |i_K|$ gegen η aufgetragen. Gemäß der Gleichung (3.7) bzw. (3.8) werden aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Durchtrittsfaktor α und aus dem Ordinatenabschnitt die Austauschstromdichte $j_0 = i_0 / A$ berechnet.

$$\text{Reduktion : } \log |i_K| = \log |i_0| - \frac{\alpha \cdot nF}{2.3 \cdot RT} \cdot \eta \quad (3.7)$$

$$\text{Oxidation : } \log |i_K| = \log |i_0| - \frac{(1 - \alpha) \cdot nF}{2.3 \cdot RT} \cdot \eta \quad (3.8)$$

Der Durchtrittsfaktor α ist ein Maß dafür, ob der Übergangszustand des Redoxprozesses elektronisch stärker der reduzierten ($0 < \alpha < 0.5$) oder der oxidierten Form ($0.5 < \alpha < 1$) ähnelt. Durch i_0 werden die Austauschstromdichte j_0 und der flächenbezogene Durchtrittswiderstand $R_{ct,A}$ zugänglich [159], [1, S. 100 ff.]:

$$j_0 = \frac{i_0}{A} \quad (3.9)$$

$$R_{ct,A} = \frac{RT}{j_0 F} \quad (3.10)$$

Aus den kinetisch limitierten Strömen kann die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion für den heterogenen Ladungstransfer k_{hin} berechnet werden [1, S. 341]:

$$k_{\text{hin}}(E) = \frac{i_K}{F \cdot A \cdot c^*} \quad (3.11)$$

Am Formalpotential E^0 ($\eta = 0$) verlaufen Hin- und Rückreaktion des Ladungstransfers gleich schnell ($k_{\text{hin}} = k_{\text{rück}}$), ihr Wert ist dann die Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 [1, S. 95 f.]. Für diesen Fall gilt nach Gleichung 3.6 außerdem, dass $i_{K,\eta=0} = i_0$. Eingesetzt in Gleichung (3.11) bedeutet dies:

$$k^0 = k_{\text{hin}}(\eta = 0) = \frac{i_0}{F \cdot A \cdot c^*} \quad (3.12)$$

Aus k^0 kann wiederum die heterogene Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion, $k_{\text{rück}}$, ermittelt werden, vorausgesetzt es gilt wieder $\eta = E - E^0$. Der Vollständigkeit halber ist auch die Formel für k_{hin} angegeben [1, S. 96].

$$k_{\text{hin}}(E) = k^0 \exp \left[-\alpha \frac{F}{RT} \cdot \eta \right] = \frac{i_K}{F \cdot A \cdot c^*} \quad (3.13)$$

$$k_{\text{rück}}(E) = k^0 \exp \left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT} \cdot \eta \right] \quad (3.14)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.13) in (3.5) kann k_{hin} auch direkt aus dem Achsenabschnitt einer Auftragung von $1/i$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ erhalten werden. Diese Methode diskutieren Treimer et al. für ein Reihe von Mechanismen [157].

Alternativ zur Koutecký-Levich-Analyse können anstelle von LSVs auch Impedanzspektren an der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommen werden. Der Vorteil besteht darin, dass R_1 und R_{ct} direkt im Nyquist-Plot abgelesen werden können [160]. Allerdings dürften Abweichungen vom idealen Fall schwieriger zu erkennen und zu interpretieren sein.

3.1.3. Reversibilität

Der Begriff der Reversibilität trägt in der Elektrochemie (leider) eine doppelte Bedeutung. Bei einer *chemisch reversiblen* elektrochemischen Reaktion kann das Edukt durch Anlegen eines entsprechenden Potentials unter ansonsten gleichen Bedingungen vollständig wieder aus dem Produkt gewonnen werden. Ist dies nicht der Fall, unterliegt das Produkt einer (i.d.R. homogenen) intra- oder intermolekularen Folgereaktion; die Gesamtreaktion verläuft also *chemisch* irreversibel. *Elektrochemische Reversibilität* hingegen drückt aus, dass der Ladungsdurchtritt (annähernd) thermodynamisch reversibel verläuft und Hin- und Rückreaktionen an der Elektrode so schnell verlaufen und, dass auf der Zeitskala des Experiments an der Elektrodenoberfläche stets die Nernst-Gleichung (3.1) (S. 41) gilt. Das System wird dann vollständig durch die Thermodynamik bestimmt. Im elektrochemisch irreversiblen Fall hingegen verlaufen die elektrochemischen Reaktionen langsam, sodass sich die Elektrodenkinetik limitierend auf die Einstellung des Nernst-Gleichgewichts auswirkt. Matsuda und Ayabe führten zusätzlich den quasireversiblen Fall ein, bei dem entweder sowohl k_{hin} als auch $k_{\text{rück}}$ klein sind (k^0 ist klein), oder k_{hin} erst bei wesentlich größeren Überspannungsbeträgen den Wert von $k_{\text{rück}}$ erreicht und vice versa ($\alpha \neq 0.5$). Für eine quantitative Abgrenzung führten sie den Reversibilitätsparameter Λ und eine entsprechende Klassifizierung ein [161]. Durch entsprechend kurze Zeitskalen (hohe Vorschubgeschwindigkeiten im CV) kann prinzipiell immer elektrochemische Irreversibilität hergestellt werden. Die chemische Irreversibilität hingegen nimmt allgemein mit zunehmender Geschwindigkeit eines CV-Experiments ab, nämlich dann, wenn die homogene Folgereaktion langsam ist im Vergleich zu der für einen Hin- und Rücklauf benötigten Zeit. Darin drückt sich eine Schwäche dynamischer Methoden aus: „reversible CVs“ schließen nicht sicher Nebenreaktionen aus, die unter Elektrolyse-Bedingungen auftreten. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, dieser Tatsache mit der Anwendung der *Elektrolyse-Voltammetrie* zu begegnen, welche im Exkurs 3.3 behandelt wird.

Klassifizierung der Reversibilität

Es existieren eine Reihe von Kriterien, die eine sowohl chemisch als auch elektrochemisch reversible Reaktion im CV auszeichnen. Woher eine Abweichung konkret rührt, ist in der Regel allerdings nicht trivial zu ermitteln. Mit der rotierenden Scheibenelektrode können kinetische Parameter (k^0 , α) zwar gut ermittelt werden, die Koutecký-Levich-Analyse setzt aber chemische Reversibilität voraus, oder muss modifiziert werden [157]. Der Einfluss einer Folgereaktion lässt sich wiederum oft nur bei Kenntnis dieser Parameter ausmachen. Die Auswertungen in dieser Arbeit geschehen daher auf Grundlage der Hypothese, dass die beteiligten Reaktionen chemisch reversibel sind. Inkonsistenzen in den (Zwischen-) Ergebnissen sind dann Hinweise darauf, dass diese Hypothese falsch ist. Für das CV einer sowohl chemisch als auch elektrochemisch reversiblen Reaktion (und $\alpha = 0.5$) gilt unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und den Diffusionskoeffizienten [1, S. 240 f.]:

$$\frac{i_{\text{p,hin}}}{i_{\text{p,rück}}} = 1 \quad \text{für } E_{\lambda} > \frac{35}{n} \text{ mV hinter } E_{\text{p,hin}} \quad (3.15)$$

$$\Delta E_{\text{p}} = |E_{\text{p,hin}} - E_{\text{p,rück}}| = \left(\frac{2.3RT}{zF} \pm 2 \right) \text{ mV} \quad \text{für } E_{\lambda} > \frac{72}{n} \text{ mV hinter } E_{\text{p,hin}} \quad (3.16)$$

E_λ ist das Umkehrpotential, und $i_{p,\text{hin}}$ sowie $i_{p,\text{rück}}$ sind die Peakströme (Spitzenströme) des Hin- bzw. Rücklaufs. $E_{p,\text{hin}}$ und $E_{p,\text{rück}}$ sind die zugehörigen Potentiale, deren Differenz ΔE_p die Peakseparation ist. Große Abweichungen von Gleichung (3.15) sind oft ein Hinweis auf Folgereaktionen (und/oder eine quasireversible Reaktion mit $\alpha \neq 0.5$), während ΔE_p empfindlicher auf kinetisch gehemmte Durchtrittsreaktionen reagiert.

Die Gleichungen (3.17), (3.18) und deren Kombination (3.19) sind Reversibilitätskriterien, die lediglich auf dem Hinlauf des CVs basieren (bei Kenntnis von $E^{0'}$), sich also nur auf die elektrochemische Reversibilität beziehen [1, S. 231]. Sie drücken aus, dass das Peakpotential E_p , das Halbwellenpotential $E_{1/2} = \frac{E_p - E^{0'}}{2}$ und das Potential bei halbem Spitzenstrom $E_{p/2} = E(\frac{i_p}{2})$ in etwa äquidistant auf der Potentialskala liegen, und zwar 28 mV voneinander entfernt.

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{zF} \quad (3.17)$$

$$E_{p/2,\text{hin}} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{zF} \quad (3.18)$$

$$|E_{p,\text{hin}} - E_{p/2,\text{hin}}| = 2.20 \frac{RT}{zF} \quad (3.19)$$

Auf welchen Zeitskalen welches kinetische Regime vorherrscht, kann anhand des Reversibilitätsparameters Λ klassifiziert werden [161], [1, S. 236 ff.]:⁶

$$\Lambda = \frac{k^0}{\sqrt{D_{\text{Red}}^\alpha \cdot D_{\text{Ox}}^{1-\alpha} \cdot v}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{zF}} \quad (3.20)$$

Reversibel:	15 ≤ Λ;	0.3 √(zv/Vs ⁻¹) ≤ k ⁰ / cm s ⁻¹
Quasireversibel:	15 ≥ Λ ≥ 10 ^{-2(1+α)} ;	0.3 √(zv/Vs ⁻¹) ≥ k ⁰ / cm s ⁻¹ ≥ 2 × 10 ⁻⁵ √(zv/Vs ⁻¹)
Irreversibel:	Λ ≤ 10 ^{-2(1+α)} ;	k ⁰ / cm s ⁻¹ ≤ 2 × 10 ⁻⁵ √(zv/Vs ⁻¹)

Weitere Hinweise liefert die Auftragung i_p gegen \sqrt{v} , in welcher eine Abweichung vom linearen Zusammenhang Quasireversibilität indiziert. Das gleiche gilt, wenn die Auftragung von $|E_p - E_{p/2}|$ gegen v von dem konstanten Wert 56.5 mV (genauer: 2.20 RT/zF) abweicht [1, S. 231].

3.2. Exkurs: MATLAB-basierte Auswertung von RDE-Daten

Motivation Eine der gängigsten Methoden, um den kinetisch limitierten Strom i_K des Ladungsdurchtritts an einer flüssig||fest-Grenzfläche und die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante k^0 zu ermitteln besteht darin, an der rotierenden Scheibenelektrode Voltammogramme aufzunehmen und diese einer Koutecký-Levich-Analyse mit anschließender Tafel-Auswertung zu unterziehen (vgl. S. 42).

Die voltammetrisch erhaltene Kurvenschar bildet i - E -Schnitte aus dem i - t - E -Raum ab (vgl. Abb. 3.2 auf S. 41).⁷ Für die Koutecký-Levich-Analyse werden einige Überspannungswerte aus-

⁶Die Ungleichungen auf der rechten Seite sind Spezialfälle der linken. Dafür wurden $D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox}} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$ und $T = 25^\circ \text{C}$ eingesetzt. Die Einheit für v wurde in der Originalpublikation nicht angegeben, sie ist Vs^{-1} und wurde hier nachträglich eingefügt [161].

⁷(1) Der Einfachheit halber werden alle von t abgeleiteten Größen wie ω und $\sqrt{\omega}$ in diesem Bild als t -Achse bezeichnet. (2) Strenggenommen spannt jedes Voltammogramm für sich genommen schon einen i - t - E -Raum auf, wie Abbildung 3.2 zeigt. Unter dem Einfluss der durch die Rotation erzeugten Konvektion verliert die t -Achse des einzelnen

gewählt und damit korrespondierende Ströme gegen $\sqrt{\omega}$ aufgetragen. Diese i - t -Schnitte durch den i - t - E -Raum werden mathematisch betrachtet durch Transponieren der $[itE]$ -Matrix in eine $[tiE]$ -Matrix erreicht.

Die Auswahl der Überspannungswerte η kann eine delicate Aufgabe sein: Je kleiner η , desto stärker wird das Ergebnis durch den Fehler des Formalpotentials $E^{0'}$ beeinträchtigt. Andererseits führen große Überspannungen systematisch zu überproportional großen Fehlern von i_K und damit k_0 [162]. In der Folge ist es ratsam, bei unbekannten Systemen die Koutecký-Levich-Analyse mehrmals mit verschiedenen η -Werten zu wiederholen, um anhand der Tafel- und anderen Auftragungen eine zielführende Auswahl treffen zu können. Die Vielzahl mathematischer Operationen, die dafür nötig sind, spricht für die automatisierte Auswertung durch ein Skript. Da neben der oben genannten Transponierung die meisten Operationen Matrixberechnungen sind oder in diese überführt werden können, fiel die Wahl auf MATLAB® (MathWorks®).

Umsetzung und Ausblick Die Berechnung von i_K und D aus den Linear-Sweep-Voltammogrammen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wurde in MATLAB weitestgehend automatisiert. Dafür wurden vier Skripte (.m-Dateien) geschrieben, die nacheinander ausgeführt werden: `TUBScolors.m` definiert die in den Abbildungen verwendeten Farben der TU Braunschweig (S. 135). `ECvariables.m` initialisiert alle Variablen, einschließlich der zu wählenden Überspannungswerte (S. 136).

`importBatch.m` liest die E - und i -Werte der zuvor aus Biologic EC-Lab exportierten Voltammogramme aus (S. 137). Das Skript greift auf die MATLAB-Funktionen `importE.m` und `importI.m` zu, welche auch einzeln ausgeführt werden können (S. 137 und 140). Dafür muss `importE.m` einmal und danach `importI.m` für jedes Voltammogramm einzeln ausgeführt werden. Anstelle der Importfunktionen können auch eigene Datenmatrizen `data1`, `data2` ... in MATLAB erstellt werden, welche in der ersten Spalte die Spannungswerte (in V) und jeder weiteren Spalte die Stromwerte (in mA) enthalten. `data1` und `data2` müssen Replikate der gleichen Messreihe sein, ihre Daten werden gemittelt.

`kouteckylevich.m` führt mit den eingegebenen Daten eine Koutecký-Levich- und eine Tafel-Auswertung durch (S. 142). Voraussetzung für das Funktionieren des Skripts sind gleiche Spannungswerte für alle Voltammogramme. Die Überspannungswerte können für jede Messung einzeln korrigiert werden, für den Fall, dass sich das Referenzelektrodenpotential zwischen den Messungen änderte. Um das didaktische Potential einer Skript-basierten Auswertung voll auszunutzen, ist die Ausgabe ein Fenster mit 4 Abbildungen, anhand derer die gesamte Auswertung von den Messdaten bis zum Tafel-Plot nachvollzogen werden kann, wie in den Abbildungen auf den Seiten 58 und 59 deutlich wird.⁸ Neben den kinetischen Parametern $i_K(\eta)$, k^0 , α berechnet das Skript auch den Diffusionskoeffizienten D aus den diffusionlimitierten Strömen i_l .

⁸Voltammogramms allerdings an Bedeutung, (unter diesen Bedingungen sind z.B. Voltammogramme bei 10 mV s^{-1} und 100 mV s^{-1} gleich). Auf Abbildung 3.2 bezogen werden im RDE-Experiment mehrere i - t - E -Räume (Voltammogramme) auf einer sehr langen t -Achse aneinander gereiht. Die Ausbreitung der Voltammogramme in t -Richtung ist im Verhältnis zu deren Abstand zueinander so klein, dass sie näherungsweise i - E -Schnitte sind; die Vorschubgeschwindigkeit bildet lediglich die notwendige Zeit ab, um einen solchen Schnitt zu erhalten. Die t -Isolinien in Abbildung 3.2 sind Beispiele für solche Schnitte. Die Näherung verliert ihre Gültigkeit, wenn v so groß und ω so klein gewählt werden, dass beide Zeitskalen in ähnlichen Größenordnungen liegen.

⁸Im Skript sind weitere Auftragungen angelegt, darunter i^{-1} gegen $\omega^{-1/2}$ und i_K gegen η . Diese sind in der angehängten Version auskommentiert und wurden nicht abschließend getestet.

Die vier Skripte sowie eine kurze Anleitung befinden sich ab Seite 135 im Anhang. Ein nützliches Vorhaben für die Zukunft wäre es, die vier Skripte mit dem MATLAB Compiler™ in einem MATLAB-Programm zusammenzufassen, welches auch auf Computern ohne MATLAB-Lizenz und von Anwender_innen ohne MATLAB-Kenntnisse bedient werden kann.

3.3. Exkurs: Elektrolyse-Cyclovoltammetrie

Transiente oder dynamische Methoden wie Cyclovoltammetrie liefern in kurzer Zeit Einblicke in das elektrochemische Verhalten einer Spezies und erlauben es, die Zeitskala des Experiments vorzugeben. Das bedeutet im Umkehrschluss allerdings auch, dass langsame Prozesse unter Umständen nicht erfasst werden. Das erschwert die Übertragung von auf diesem Weg gewonnenen Erkenntnissen über chemische Stabilität (siehe Reversibilitätskriterien in 3.1.3) auf die *Bulk*-Elektrolyse, also Verfahren, in denen nicht nur ein kleiner Teil, sondern die gesamte zur Verfügung stehende Menge elektrochemisch aktiver Spezies umgesetzt wird. Die mittels CV und konventionellen Aufbauten experimentell erreichbaren Zeitskalen liegen im Bereich von 1×10^{-3} bis 1×10^2 s. Zu kurzen Zeiten hin sind sie begrenzt durch die Zeitkonstante der Zelle $T = R_u C_d$ (maßgeblich bestimmt durch den Lösungswiderstand und die Größe der Elektrode), bei längeren Zeiten werden thermische Konvektion und Rückreaktionen an der Gegenelektrode relevant [1, S. 216, 226]. Mit anderen Worten: Die Lebensdauer einer elektrochemisch generierten Spezies ist mit transienten Verfahren schlecht zu erfassen, wenn diese 1 min übersteigt. Die Lösungen von Redox-Flow-Batterien müssen hingegen auch im geladenen Zustand mindestens über mehrere Tage, besser länger, stabil sein. Wenn die geladenen Spezies nicht auf chemischem Wege erzeugt werden können, wie im Falle der BODIPYs, müssen die Lösungen in geteilten Zellen vollständig elektrolysiert, eine entsprechende Zeit lang aufbewahrt und chemisch oder elektrochemisch untersucht werden, um dies zu untersuchen (s. Abschnitte 3.5.3 und 3.5.4). Deutlich weniger Substanzmengen, Zeit und Aufwand hingegen benötigt die *Elektrolyse-Cyclovoltammetrie* (E-CV) für die Beantwortung der Frage, ob ein Elektrolyseprodukt auf der Zeitskala von 1×10^1 bis 1×10^3 s stabil ist. Diese Methode wurde 1971 von Papouchado et al. vorgeschlagen, fand seither allerdings kaum Beachtung [163].⁹ Deshalb ist nicht nur die Anwendung, sondern auch die Frage nach der Eignung dieser Methode Gegenstand dieser Arbeit. Bei einem Elektrolyse-CV wird in einem ersten Schritt ein Potential angelegt, bei dem Elektrolyse stattfindet, und einige Zeit gehalten. Die Elektrolyseprodukte reichern sich in der Lösung nahe der Elektrode an und werden in einem zweiten Schritt mittels sehr schneller Cyclovoltammetrie elektrochemisch charakterisiert (Abb. 3.3).

Unabhängig vom Autor entwickelten Singh et al. eine auf dem gleichen Prinzip basierende Methode und ermittelten damit die Lebensdauer von Ferrocenium-Ionen in $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{Acetonitril}$ [164]. Diese liegt mit 1.27×10^3 s in einer Zeitskala, die sich in dieser Arbeit als geeignet für die Untersuchung mittels Elektrolyse-CV herausgestellt hat.

⁹Papouchado et al. nannten ihre Methode *Potential Step Cyclic Voltammetry*. Mit *Step*- bzw. Sprungmethoden werden allerdings Experimente bezeichnet, bei denen Abklingverhalten (eines Diffusionsgrenzstromes, einer Spannung) untersucht werden. Deswegen ist in dieser Arbeit von Elektrolyse-CV die Rede, also einer Cyclovoltammetrie mit vorgeschalteter Elektrolyse.

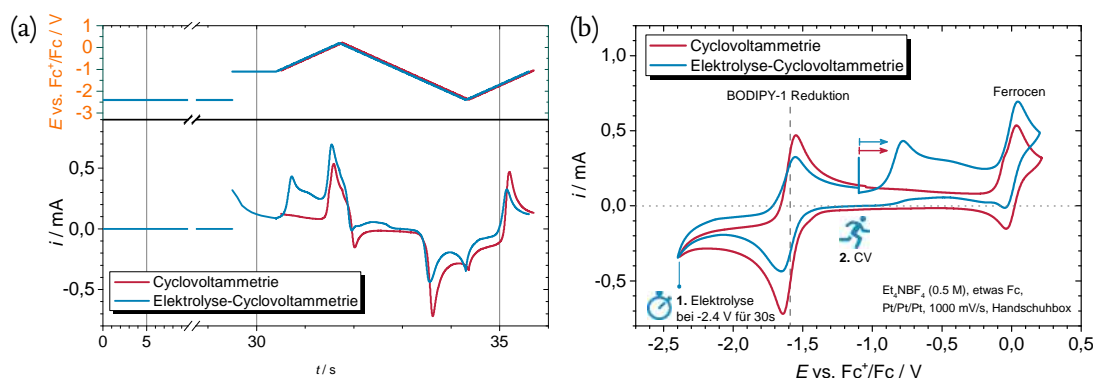


Abbildung 3.3.: Vergleich zwischen herkömmlicher Cyclovoltammetrie (rot) und Elektrolyse-Cyclovoltammetrie (blau) am Beispiel der Reduktion von BODIPY-1 zum Radikalanion mit Ferrocen als internem Standard. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist in beiden Fällen 1 V s^{-1} . (a) Zeitdomäne. (b) Spannungsdomäne.

3.4. Materialien und Methoden

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Für die elektrochemischen Messungen an BODIPY-1 (Strukturformel in Abb. 3.4) wurden ca. 2 ml einer Lösung aus Leitsalz (Et_4NBF_4 oder Bu_4NPF_6 , $0,3$ bis $0,5 \text{ mol l}^{-1}$) und BODIPY-1 in Acetonitril (AN) vorgelegt und 3 bis 10 mmol l^{-1} BODIPY-1 darin gelöst. Die Messungen mit BODIPY-2 (ca. $4,7 \text{ mmol l}^{-1}$) wurden in einer 11 mol l^{-1} Bu_4NPF_6 -Dichlormethanolösung (DCM) durchgeführt, da diese Verbindung nicht in Acetonitril löslich ist und DCM Et_4NBF_4 schlecht solvatisiert. Um das Dimer BODIPY-3 in Lösung zu bringen, musste eine Mischung aus $3:1:1:1$ DCM:AN:*i*-PrOH:DMSO verwendet werden. Die Strukturformeln von BODIPY-2 und BODIPY-3 sind auf Seite 73.

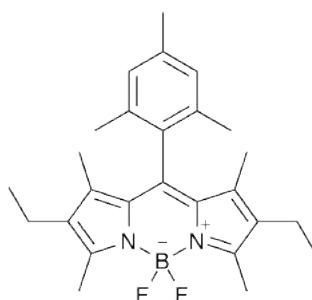


Abbildung 3.4.: Strukturformel von BODIPY-1.

In den ersten Monaten der experimentellen Arbeiten stand noch keine Handschuhbox zu Verfügung, und die Experimente wurden unter N_2 -Schutzgas aus dem zentralen Tank durchgeführt, das wahrscheinlich Wasser enthielt ($\text{N}_{2,\text{feucht}}$). Später wurden die Messlösungen in einer mit Stickstoff aus Druckgasflaschen befüllten Handschuhbox angesetzt und in ein verschlossenes Messgefäß überführt, an dem dann außerhalb der Handschuhbox Elektrolyse-CVs aufgenommen wurden ($\text{N}_{2,\text{trocken}}$). Nach der Inbetriebnahme einer Argon-Handschuhbox mit $<5 \text{ ppm H}_2\text{O}$ und $<10 \text{ ppm O}_2$ wurden alle weiteren Experimente darin durchgeführt. Die De-

Tabelle 3.1.: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel / Abkürzung	Quelle	Reinheit
2,6-Diethyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen	$C_{26}H_{33}BF_2N_2$ / BODIPY-1 ^a	IAAC ^d	-
8-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,2,6,7-tetramethyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen	$C_{32}H_{37}BF_2N_2$ / BODIPY-2 ^b	IAAC ^d	-
5-(2,4,6-trimethylbenzyl)-8-mesityl-3-(5-(2,4,6-trimethylbenzyl)-8-mesityl-3-1,2,6,7-tetramethyl-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-3-yl)-1,2,6,7-tetramethyl-4,4-difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen	$C_{64}H_{72}B_2F_4N_4$ / BODIPY-3 ^c	IAAC ^d	-
Acetonitril	CH_3CN / AN	SPS ^e	trocken
Dichlormethan	CH_2Cl_2 / DCM	SPS ^e	trocken
Dimethylsulfoxid	C_2H_6OS / DMSO	Aldrich	≥98 %
Ferrocen	$C_{10}H_{10}Fe$ Fc	Aldrich	98 %
Ferroceniumtetrafluoroborat	$C_{10}H_{10}BF_4Fe$ FcBF ₄	Aldrich	k.A.
2-Propanol	C_3H_8O / i-PrOH	VWR	anhydrous
Silbertetrafluoroborat	$AgBF_4$	Aldrich	98 %
Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat	Bu_4NPF_6	Alfa Aesar	99 %
Tetraethylammonium-tetrafluoroborat	Et_4NBF_4	Alfa Aesar	99 %

^a Strukturformel von BODIPY-1 in Abbildung 3.4 auf Seite 48. ^b Strukturformel von BODIPY-2 in Abbildung 3.23a auf Seite 73. ^c Strukturformel von BODIPY-3 in Abbildung 3.23b auf Seite 73.

^d Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, TU Braunschweig.

^e Lösungsmittelreinigungsanlage, MBraun.

tails der Messbedingungen sind jeweils direkt in den Abbildungen oder in der Bildunterschrift angegeben, Angaben der Form Pt/Pt/Ag beziehen sich dabei auf die Materialien der Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Alle elektrochemischen Messungen wurden an einem BioLogic VMP3-Potentiostaten durchgeführt, mit Ausnahme der RDE-Messungen, die an einem Versa-STAT 3 (Princeton Applied Research) durchgeführt wurden.

CV- und LSV-Messungen

Für einfache voltammetrische Messungen wurden zwei Platindrähte ($\varnothing = 0.8$ mm) als Arbeits- und Gegenelektroden verwendet. Als Referenzelektrode kam ein Silber- oder Platindraht (*RE-Ag* bzw. *RE-Pt*) zum Einsatz, später auch die potentialstabilen Quasireferenzelektroden *RE-Bu₄NPF₆* und *RE-AgBF₄*.¹⁰ Vor jeder Messreihe wurden die Gegenelektrode ausgeglüht und die Arbeits- und Referenzelektroden jeweils mit fusselfreiem Papier und Aceton gereinigt. Als Leitsalz wurde 0.5 mol l^{-1} Bu_4NPF_6 eingesetzt. Die Vorschubgeschwindigkeiten der CV- und LSV-Messungen lagen zwischen 10 und $10\,000 \text{ mV s}^{-1}$. Um eine gleichbleibende Oberfläche der Arbeitselektrode zu gewährleisten, wurde für die Messreihe an BODIPY-1 (Abb. 3.10) der Draht bei einer Länge von ca. 1 cm mit einem Schrumpfschlauch isoliert. Die elektrochemisch

¹⁰ Alle Referenzelektroden sind im Abschnitt 2.1 auf Seite 29 beschrieben.

aktive Oberfläche betrug 12.44 mm^2 .¹¹ Für einige andere Cyclovoltammogramme von BODIPY-1 sowie diejenigen von BODIPY-2 und BODIPY-3 wurden Arbeitselektroden eingesetzt, die anstatt mit Schrumpfschlauch mit Glas isoliert waren. Diese Elektroden sind im Text durch eine Nummer oder einen Stern gekennzeichnet (z.B. Pt-7).¹²

Elektrolyse-Cyclovoltammetrie

Die Elektrolyse-CVs wurden mit Lösungen von 0.3 bis 5 mmol l^{-1} BODIPY-1 in 0.5 mol l^{-1} Bu_4NPF_6 oder Et_4NBF_4 durchgeführt. Arbeits- und Gegenelektroden waren ausgeglühte Platindrähte, als Referenelektroden kamen *RE-Bu₄NPF₆*, *RE-Ag* und *RE-Pt* zum Einsatz. Für die Messung wurde das Elektrolysepotential für 1 bis 3600 s gehalten. Von diesem Potential aus startend wurden anschließend drei Cyclovoltammogramme (Zyklen) mit 1 V s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit gefahren, von denen in der Regel das erste ausgewertet wurde. Die genauen Messbedingungen sind in den Abbildungen im Ergebnisteil angegeben. Nach jeder Messung wurde die Lösung, teilweise unter Rühren, stehengelassen bis der Betrag der Offenzellspannung auf $<100 \text{ mV}$ abgesunken war, sodass in der Umgebung der Elektrode wieder Ausgangsbedingungen herrschten.¹³

Messungen an der rotierenden Elektrode

Die Arbeitselektrode war eine Platin-Scheibenelektrode (PTE-002013, ALS, Japan, $\varnothing = 1.6 \text{ mm}$), die im Eigenbau an eine Teflonhülse mit Gewinde versehen und am Schaft eines 616-Rotors (EG&G) befestigt wurde. Die elektrochemisch aktive Oberfläche betrug 2.68 mm^2 , sie wurde wie in Kapitel 7 beschrieben mittels der Potentialsprungmethode bestimmt.¹⁴ Als Gegenelektrode diente ein ausgeglühter Platindraht, die Referenzelektrode war die *RE-BODIPY*. Die Elektroden wurden durch die drei Öffnungen der Messzelle *RDE-3* in etwa 2 ml Lösung von $10.82 \text{ mmol l}^{-1}$ BODIPY-1 mit 0.3 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ getaucht. Bei Rotationsgeschwindigkeiten von 100 bis 1000 rpm in 100 rpm -Intervallen wurden Gleichstromvoltammogramme mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} aufgenommen. Alle RDE-Messungen wurden dreimal wiederholt und der Mittelwert als Messwert genommen.

Ladeversuche

Jeweils die gleiche Menge BODIPY-1-Messlösung wurden in zwei ausgeheizte und mit nicht-trockenem Stickstoff gefüllte Glasgefäße, die Reservoirs, gefüllt. Die beiden Lösungen wurden mit einer Peristaltikpumpe (Reglo Digital, Imsatec) durch Schläuche (Pharmed®, Ismatec) durch den Anoden- bzw. Kathodenraum der Flusszelle und zurück in das jeweilige Reservoir

¹¹ Die Oberfläche des freiliegenden Drahtes wurde durch Auswertung des Spitzenstroms $i_{p,\text{hin}}$ eines CVs einer 20 mmol l^{-1} Ferrocenlösung in 0.5 mol l^{-1} $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{Acetonitril}$ mit $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ bestimmt. Der gemessene Wert $i_{p,\text{hin}} = 0.974 \text{ mA}$ sowie $T = 294.65 \text{ K}$ und $n = 1$, $D_{\text{Fc}} = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [165] wurden dazu in Gleichung (3.3) eingesetzt.

¹² Es handelt sich um die Drahtelektroden, an denen die Potentialsprungmethode untersucht wurde (Kapitel 7), sie sind im Anhang (S. 134) abgebildet. Pt-* heißt, dass nicht dokumentiert ist, um welche der 10 Elektroden es sich handelt.

¹³ Die Anzahl elektrochemisch umgesetzter Spezies war sehr klein im Verhältnis zur Gesamtzahl vorhandener BODIPY-Moleküle, sodass die Annahme zulässig ist, dass bei Verdünnen durch Diffusion an der Elektrodenoberfläche jeweils die Ausgangsbedingungen hergestellt wurden. Dies wurde mittels Cyclovoltammetrie überprüft und bestätigt.

¹⁴ Für die Elektrode PTE wurden bedingt durch verschiedene Auswertungsmethoden drei verschiedene Werte für die elektrochemisch aktive Fläche ermittelt, A_1 , A_2 und A_3 . Hier wurde der Wert mit dem höchsten Bestimmtheitsmaß verwendet, A_2 (vgl. Tabelle 7.2 auf Seite 117).

gepumpt, sodass zwei geschlossene Kreisläufe entstanden, die durch die semipermeable Membran miteinander in Kontakt standen. Anschließend wurde der Ladevorgang durchgeführt. Nach Ende des Ladevorgangs wurden die Lösungen zurück in die Reservoirs gepumpt und dort cyclovoltammetrisch charakterisiert. Die jeweils angewendeten Parameter sind in den ersten beiden Spalten der Tabelle auf Seite 52 angegeben. Darin steht PPS für ein Graphit-Poly(phenylensulfid)-Gemisch (Eisenhuth), die Bezeichnungen der Flusszellen beziehen sich auf die Angaben im Kapitel 2.3 (S. 33). Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch den Messaufbau beim zweiten Ladeversuch mit der Zelle *PTFE-1*.



Abbildung 3.5.: Versuchsaufbau beim Ladeexperiment.

Elektrolysen

Die *Elektrolyse* genannten Experimente ähnelten den Ladeversuchen und wurden teilweise in den gleichen Zellen durchgeführt. Im Gegensatz zu diesen wurden die Reduktion und die Oxidation jedoch getrennt untersucht. Dieses Vorgehen wurde zuvor an anderen Redoxspezies getestet, wie im Abschnitt 3.6.1 ab Seite 80 beschrieben. Konkret wurde auf der Gegenseite jeweils anstelle von BODIPY eine bewährte Redoxspezies eingesetzt, mit den Vorteilen, dass (1) BODIPY-Substanz gespart wurde, (2) die Bildung des BODIPY-Radikations mit einer gut erforschten, funktionierenden komplementären Oxidation bzw. Reduktion kombiniert wird und (3) sichergestellt ist, dass selbst im Falle einer Durchmischung der Zellenhalbräume alle BODIPY-Spezies von der zu untersuchenden Reaktion stammen.

Als Reaktionspartner für die Reduktion wurde eine Eisenfolie verwendet. Dabei wird vermutlich der schwerlösliche Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ gebildet, von dem ausgeschlossen ist, dass er die Membran passiert und die BODIPY-Lösung kontaminiert [166]. Das steht im Einklang mit der Beobachtung, dass sich bei der Oxidation einer Eisenelektrode mit $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ ein weißer Niederschlag bildet, der sich als Feststoff von der Oberfläche ablöst [167, S. 21]. Im Falle der oxidativen Elektrolyse wurde Ferrocenium reduziert, mit dem Nachteil, dass das gebildete neutrale Ferrocen durch die Membran diffundiert. Die für die Elektrolysen verwendeten Aufbauten sind in Abbildung 3.6 (S. 53) mit den Reaktionsgleichungen skizziert.

Die Elektrolysen wurden in einer Durchflusszelle (Micro Flow Cell, ElectroCell A/S, Dänemark) durchgeführt, die gemäß den Angaben in Tabelle 3.2 (Spalte 3 bis 6) wie in Abschnitt 2.3

Tabelle 3.2.: Versuchsparameter der frühen Ladeversuche und der Elektrolysen von BODIPY.

Parameter	Ladeversuch 1	Ladeversuch 2	Reduktion	Oxidation 1	Oxidation 2	Oxidation 3
Flusszelle						
Bezeichnung	NC-1	PTFE-1	PTFE-2	PTFE-3	PTFE-3	PTFE-3
$A_{\text{Elektrode}} / \text{cm}^2$	55	20	7.6	7.6	7.6	7.6
$V_{\text{Kammer}} / \text{ml}$	1.4	8	5	5	5	5
$A_{\text{Elektrode}} \cdot V_{\text{Kammer}} / \text{cm}^{-1}$	39	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Komponenten						
Arbeitselektrode	PPS	platinierter Titan	Platin	Platin	Platin	Platin
Gegenelektrode	PPS	platinierter Titan	Eisen	Platin	Platin	Platin
Referenzelektrode	-	Pt-Draht	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄
Membran	AHA	CMI	CMI	AMI	AMI	AMI
Reservoir: Arbeits-/Gegen-/	Pt/Pt/	Pt/Pt/	Pt-5/Pt/	Pt/Pt/	Pt-*/Pt/	Pt-*/Pt/
Referenzelektrode	RE-Ag	RE-Ag	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄	RE-AgBF ₄
Elektrolyt						
(-)-Spezies ($c^* / \text{mmol l}^{-1}$)	BODIPY-1 (10.0)	BODIPY-1 (4.4)	BODIPY-1 (5.0)	FcBF ₄ (7.5)	FcBF ₄ (19.0)	FcBF ₄ (10.0)
(+)-Spezies ($c^* / \text{mmol l}^{-1}$)	BODIPY-1 (10.0)	BODIPY-1 (4.4)	-	BODIPY-1 (5.0)	BODIPY-1 (13.0)	BODIPY-2 (4.7)
Leitsalz ($c^* / \text{mol l}^{-1}$)	Et ₄ NBF ₄ 99 % (0.5)	Et ₄ NBF ₄ 99 % (0.375)	Et ₄ NBF ₄ (0.5)	Et ₄ NBF ₄ (0.1)	Et ₄ NBF ₄ (0.1)	Bu ₄ NPF ₆ (0.1)
Lösungsmittel	Acetonitril	Acetonitril	Acetonitril	Acetonitril	Acetonitril	Dichlormethan
$V / \text{ml (je Seite)}$	2.5	8	10	12	17	17
Parameter						
CV Flusszelle: $v / \text{mV s}^{-1}$	1	10	-	-	-	-
CV Reservoirs: $v / \text{mV s}^{-1}$	100	100	100	100	100	100
i / mA	0.70	0.23	-1.34	1.34	5.7	5.66
t / h	18	66	0.75	1	1	1
C-Rate / h^{-1}	1	0.25	1	1	1	1
\dot{V} Volumenstrom / ml min^{-1}	1	2	6	6	30	30

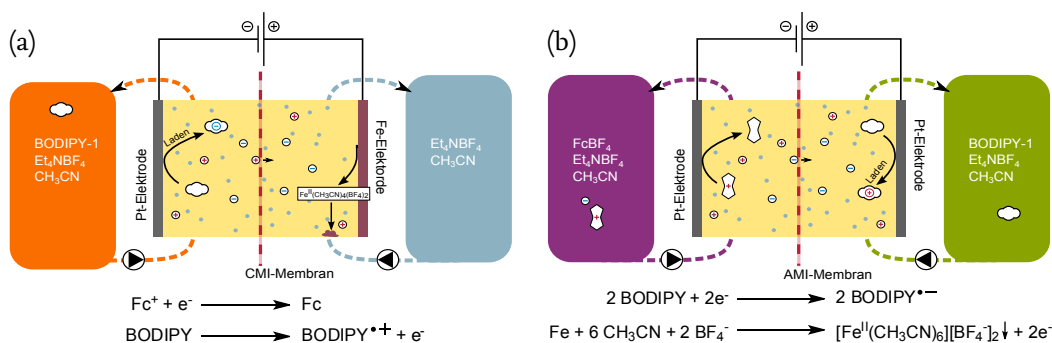


Abbildung 3.6.: Aufbau der Halbzellen für die (a) Reduktion und (b) Oxidation des BODIPYs.

auf Seite 33 beschrieben für diese Zwecke angepasst worden war. Das Experiment begann mit der Konditionierung der Membran bei Raumtemperatur im Elektrolyten für mindestens 24 h. Anschließend wurden die Platinelektroden ausgeglüht und die Zelle zusammengebaut. Der Aufbau wurde in eine Argon-Handschuhbox (<10 ppm O_2 , <5 ppm H_2O) überführt, wo alle elektrochemischen Experimente durchgeführt wurden.

Für die galvanostatische Elektrolyse wurden die Elektrolyte (Zusammensetzung in Tab. 3.2) in zwei geschlossenen Kreisläufen mittels einer Schlauchpumpe (Reglo Digital, Ismatec; Pharmed®-Schläuche) durch die Halbräume der Flusszelle und zwei Reservoirs aus Glas gepumpt. Alle 15 min wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Elektrolyte zur Analyse in ihre jeweiligen Reservoirs gepumpt, welche zu diesem Zweck mit einer Dreielektrodenanordnung bestückt worden waren. Als Arbeits- und Gegenelektroden dienten hierzu Platindrähte ($\varnothing = 0.8 \text{ mm}$), die oberhalb von 1 cm Länge in Glas eingeschmolzen waren, um bei schwankender Füllhöhe eine konstante Elektrodenoberfläche zu erzielen.¹⁵ Die Elektroden wurden an jedem Messtag mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt, bei sichtbarer Verunreinigung im Ultraschallbad. Als Referenzelektrode diente die *RE-AgBF₄*.

Aufarbeitung und Analyse der Elektrolyseprodukte

Nach erfolgter Elektrolyse wurden die Produkte in der Schleuse der Handschuhbox unter vermindertem Druck getrocknet, in *n*-Pentan wieder gelöst, über Watte filtriert und erneut getrocknet. Bei den Elektrolysen in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ blieb beim Filtrieren ein weißer Feststoff zurück, der mittels Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie (EI-MS) als das Leitsalz identifiziert wurde. Das auf diese Weise vorgereinigte Produktgemisch wurde außerhalb der Handschuhbox von Clemens Cidarér (IAAC, TU Braunschweig), der auch an den Analysen und deren Interpretation beteiligt war, getrennt und aufgereinigt. Dazu wurde das Produktgemisch auf eine Chromatographiesäule gegeben. Für Oxidation 2 (BODIPY-1 in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{AN}$) wurde 8:1 Pentan/Ethylacetat als Laufmittelgemisch eingesetzt, für Oxidation 3 (BODIPY-2 in $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DCM}$) wurde 1:1 Pentan/Dichlormethan verwendet. Soweit die Fraktionen getrennt werden konnten, wurden sie mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) und teilweise Infrarotspektroskopie (IR) analysiert.

¹⁵Es handelt sich um eine der Drahtelektroden, an denen die Potentialsprungmethode untersucht wurde (Kapitel 7). Abbildung 7.1c auf Seite 111 zeigt ein Foto dieser Art Elektroden.

3.5. Ergebnisse BODIPY-1

3.5.1. Frühe Ladeversuche

Erster Ladeversuch

Zu Beginn des Promotionsvorhabens wurde die Flusszelle *NC-1* mit den Materialien aus den Vorarbeiten [125, 168, 169] konstruiert, um festzustellen, welche Komponenten weiterentwickelt werden müssen, um eine erste funktionierende Flussbatterie auf BODIPY-Basis zu entwerfen. Im Cyclovoltammogramm der gefüllten Flusszelle überdeckt der Einfluss der Membran die Peaks der Durchtrittsreaktionen: Die Grundlinie ist stark verkippt und ähnelt der Form eines großen Ohmschen Widerstands, die kapazitiven Ströme (Aufspaltung der Grundlinie) sind so groß, dass die eigentlichen Peaks nur erahnt werden können, mit Ausnahme der Zersetzungsspannungen (Abb. 3.7a). Dennoch wurde ein Ladeversuch unternommen. Bei der galvanostatischen Ladung mit einem Ladestrom von 0.7 mA erreichte die Ladekurve bei $E = 0.37$ V ein Plateau (Abb. 3.7b). Die für die Oxidation und Reduktion von BODIPY-1 notwendigen 2.27 V Zellspannung (zuzüglich Überspannungen) wurden nicht annähernd erreicht. An deren Stelle mussten folglich andere elektrochemische Reaktionen abgelaufen sein, die sehr viel kleinere Spannungen benötigen. Darüber hinaus kam es auch zu praktischen Problemen im Umgang mit der Zelle wie Volumenschwankungen des Elektrolyten und Lösungsmittelverlust durch Verdampfen an den Membranrändern, welche der Atmosphäre ausgesetzt waren. Diese Erfahrungen CV führten zur Erforschung alternativer Elektrodenmaterialien (Kapitel 6) und der Weiterentwicklung der Flusszelle (Kapitel 2.3.2).

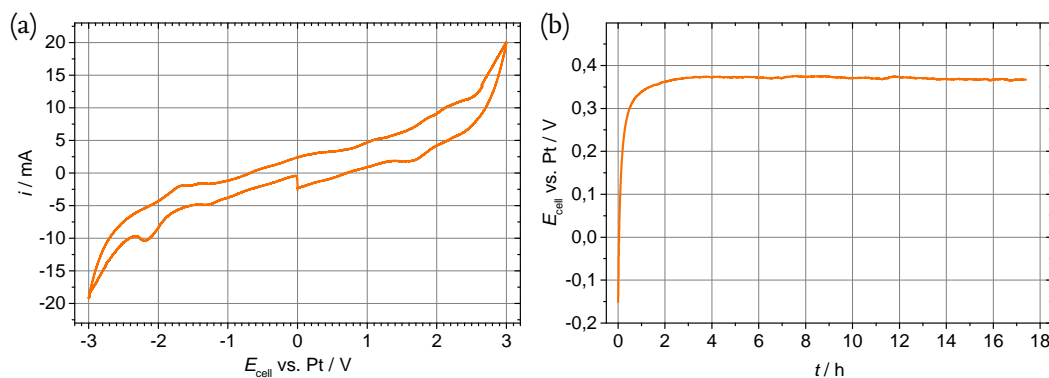


Abbildung 3.7: Erster Ladeversuch. Die Versuchsbedingungen sind in der Spalte *Ladeversuch 1* der Tabelle 3.2 auf Seite 52 angegeben. (a) CV, aufgenommen in der Flusszelle *NC-1* mit Membran. (b) Galvanostatische Ladekurve.

Zweiter Ladeversuch

Mit der verbesserten Flusszelle *PTFE-1* mit Elektroden aus platinisiertem Titan gelang es, CVs aufzunehmen, in denen dem BODIPY zugehörige Peaks erkennbar sind (Abb. 3.8a). Die Formalpotentiale der Oxidation und der Reduktion liegen ca. 2.2 V auseinander, die durch die Membran hervorgerufenen Überspannungen sind demnach gering. Die Ladekurve ähnelt allerdings derjenigen in Abbildung 3.7b: Die Ladespannung beträgt ca. 0.4 V (Abb. 3.8b). Deren

gradueller Anstieg ist wahrscheinlich auf einen steigenden Widerstand in Verbindung mit der langsamen Austrocknung der Zelle zurückzuführen, die beim Experiment beobachtet wurde. Dafür spricht, dass der Spannungsanstieg durch Auffüllen mit Lösungsmittel nach 42 h teilweise rückgängig gemacht werden konnte. Nach dem „Laden“ aufgenommene Cyclovoltammogramme in den Reservoirs zeigten keine charakteristischen Peaks mehr (nicht abgebildet).

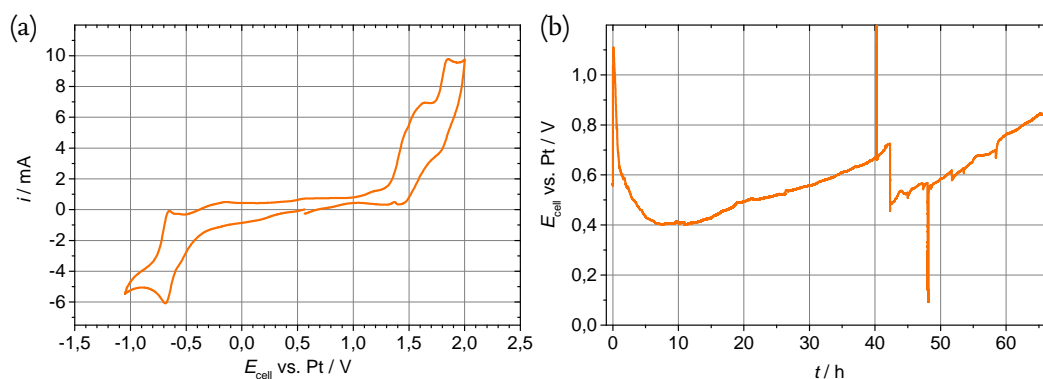


Abbildung 3.8.: Zweiter Ladeversuch. Die Versuchsbedingungen sind in der Spalte *Ladeversuch 2* der Tabelle 3.2 auf Seite 52 angegeben. (a) CV, aufgenommen in der Flusszelle PTFE-1 mit Membran. (b) Galvanostatische Ladekurve.

Fazit der frühen Ladeversuche

Trotz verbesserter Flusszelle und Elektroden wird der Elektrolyt bereits bei Zellspannungen um 0,4 V irreversibel elektrolysiert, wobei elektrochemisch inaktive Produkte gebildet werden. Als Edukte dieser Nebenreaktionen kommen Lösungsmittel, Leitsalz und BODIPY-1 in Betracht, wobei jedes für sich genommen bei diesem Potential stabil ist. BODIPY-1 wird von den vorhandenen Verbindungen als die elektrochemisch instabilste angesehen. Möglicherweise treten lokal höhere Spannungen auf, die für dessen Elektrolyse ausreichen. Die Produkte könnten dann bei 0,4 V Zellspannung weiter oxidiert oder reduziert werden. Die Folgerungen aus diesen Erfahrungen waren, BODIPY-1 grundlegend elektrochemisch zu charakterisieren (Abschnitt 3.5.2) sowie die reduktive und oxidative Elektrolyse getrennt durchzuführen (Abschnitte 3.5.3 und 3.5.4).

3.5.2. Elektrochemische Kenngrößen

Die grundlegenden elektrochemischen Eigenschaften von BODIPY-1 (E^0 , D , k^0 , α , j_0 , $R_{\text{ct,A}}$, Λ) wurden von Mathias Piescheck im Rahmen eines Forschungspraktikums ermittelt [170], welches vom Autor konzipiert und betreut wurde. Die meisten Messdaten wurden für diese Arbeit neu ausgewertet. Tabelle 3.4 am Ende dieses Abschnitts (S. 63) fasst die Ergebnisse zusammen.

Formalpotentiale

Die Formalpotentiale wurden mittels Gleichung (3.2) (S. 41) an einem CV bestimmt (Abbildung 3.9). Das Formalpotential der Reduktion ist $-1,62$ V, dasjenige der Oxidation $0,65$ V. Die Werte sind fast identisch mit den Literaturwerten für das sehr ähnliche 2,6-Diethyl-8-phenyl-1,3,5,7-tetramethyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen ($-1,63$ V und $0,62$ V) [171].

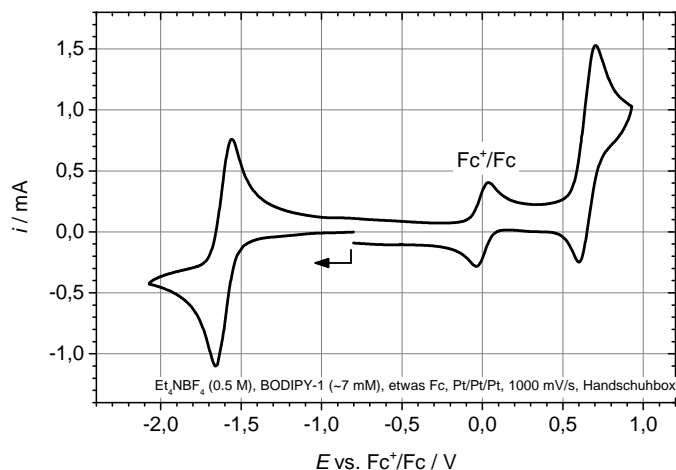


Abbildung 3.9.: CV BODIPY-1. Für die Bestimmung des Formalpotentials wurde der Lösung etwas Ferrocen zugesetzt.

Kinetische Daten

Die in Tabelle 3.4 angegebenen kinetischen Daten wurden aus einer Koutecký-Levich-Analyse der RDE-Messungen gewonnen, dafür wurden die in Abschnitt 3.2 erwähnten MATLAB-Skripte verwendet: Für die Überspannungen 1, 10, 20, 30, 40 und 50 mV wurde $1/i$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ aufgetragen (Abb. 3.11b und 3.12b auf S. 58 und 59). Die aus den Achsenabschnitten abgelesenen kinetisch limitierten Ströme wurden gegen die Überspannung aufgetragen (Abb. 3.11d und 3.12d). Aus den Ausgleichsgeraden wurden gemäß der Tafel-Gleichung (3.7) und (3.8) (S. 43) der Durchtrittsfaktor α und der Austauschstrom i_0 gewonnen.

Der Durchtrittsfaktor ist $\alpha_{\text{Red}} = 0.62$ für die Reduktion, beziehungsweise $\alpha_{\text{Ox}} = 0.48$ für die Oxidation. Der Übergangszustand ist auf der Reaktionskoordinate also jeweils etwas näher der Neutralspezies verortet. Aus i_0 wurden mit den Gleichungen (3.9), (3.10) und (3.12) die Austauschstromdichte j_0 , der flächenbezogene Durchtrittswiderstand $R_{\text{ct,A}}$ beziehungsweise die Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 errechnet. Alle drei sind Angaben dafür, inwieweit der Ladungsdurchtritt kinetisch gehemmt ist. k^0 beträgt für die Reduktion $3.67 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ und für die Oxidation $4.08 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Beide Reaktionen laufen also in etwa gleich schnell ab, was für Batterieanwendungen günstig ist. Bei anderen potentiellen Flussbatterie-Redoxspezies wie, Anthrachinondisulfonsäure ($7.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ [67]) oder Disperse Blue-134 ($16 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ [90]) liegt k^0 in der gleichen Größenordnung. BODIPY-1 eignet sich für Flussbatterien demnach auch hinsichtlich der erwarteten Überspannungen. Die Austauschstromdichten $j_{0,\text{Red}} = 3.83 \text{ mA cm}^{-2}$ und $j_{0,\text{Ox}} = 4.26 \text{ mA cm}^{-2}$, ähneln denjenigen von $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ an Graphitelektroden (3.853 mA cm^{-2} [172]). Dementsprechend gering sind die Durchtrittswiderstände mit $R_{\text{ct,A,Red}} = 6.71 \Omega \text{ cm}^2$ und $R_{\text{ct,A,Ox}} = 6.02 \Omega \text{ cm}^2$. Setzt man diese Werte ins Verhältnis zu den Membranwiderständen von $16 \Omega \text{ cm}^2$ bis $500 \Omega \text{ cm}^2$ (vgl. Tab. 5.3 auf S. 100), wird klar, dass der Ladungsdurchtritt nicht der limitierende Faktor für die Leistungsdichten einer BODIPY-basierten Flussbatterie ist.

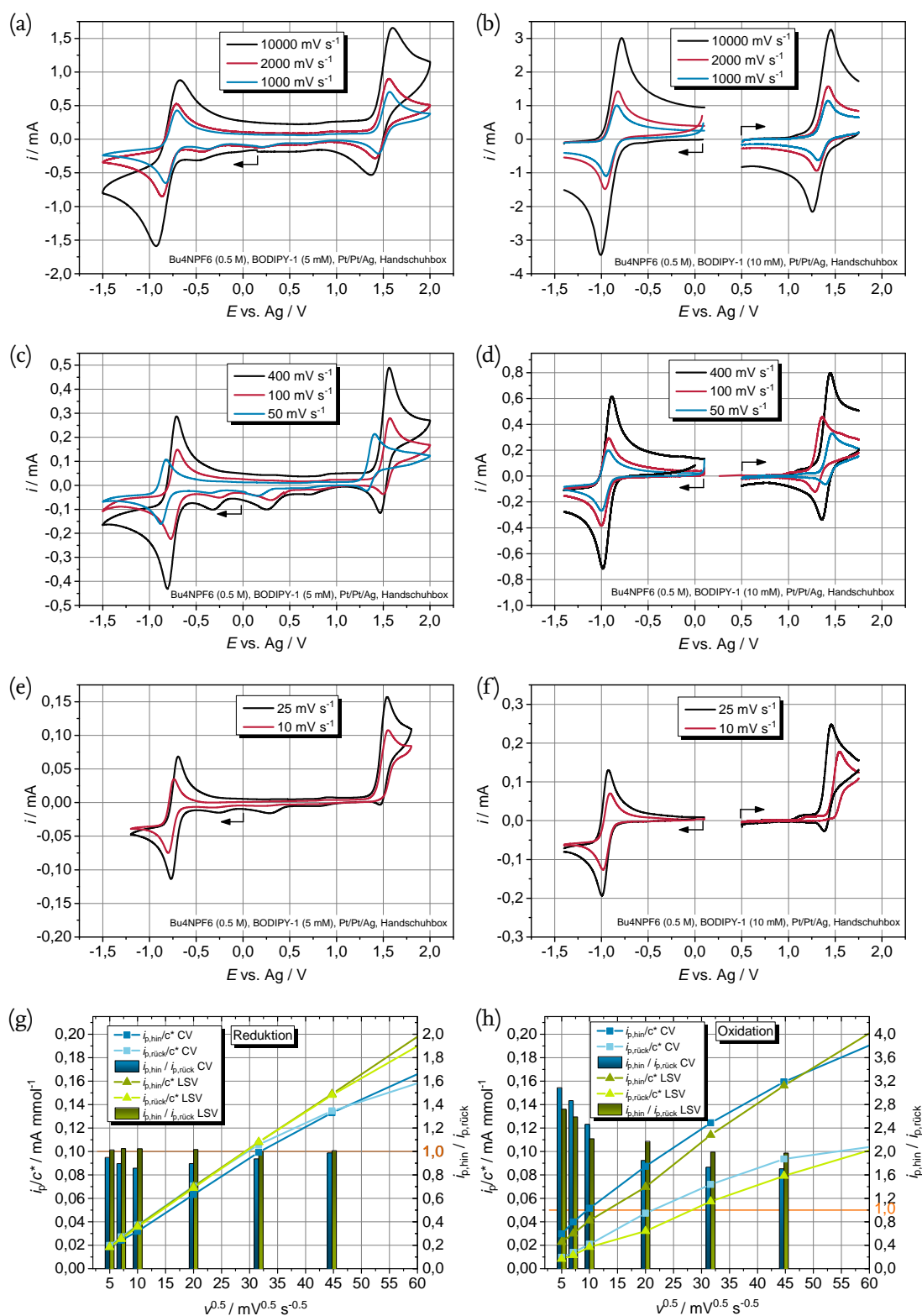


Abbildung 3.10.: Voltammetrische Daten und Reversibilitätskriterien von BODIPY-1. (a, c, e) CVs. (b, d, f) LSVs. (g) Peakströme und Peakstromverhältnisse der Reduktion. (h) Peakströme und Peakstromverhältnisse der Oxidation. In (g) und (h) repräsentieren Symbole absolute Ströme (linke Skala). Balken bilden das Reversibilitätskriterium $i_{p,\text{hin}}/i_{p,\text{rück}}$ ab, also das Verhältnis der Peakströme des Hin- und Rücklaufs (rechte Skala).

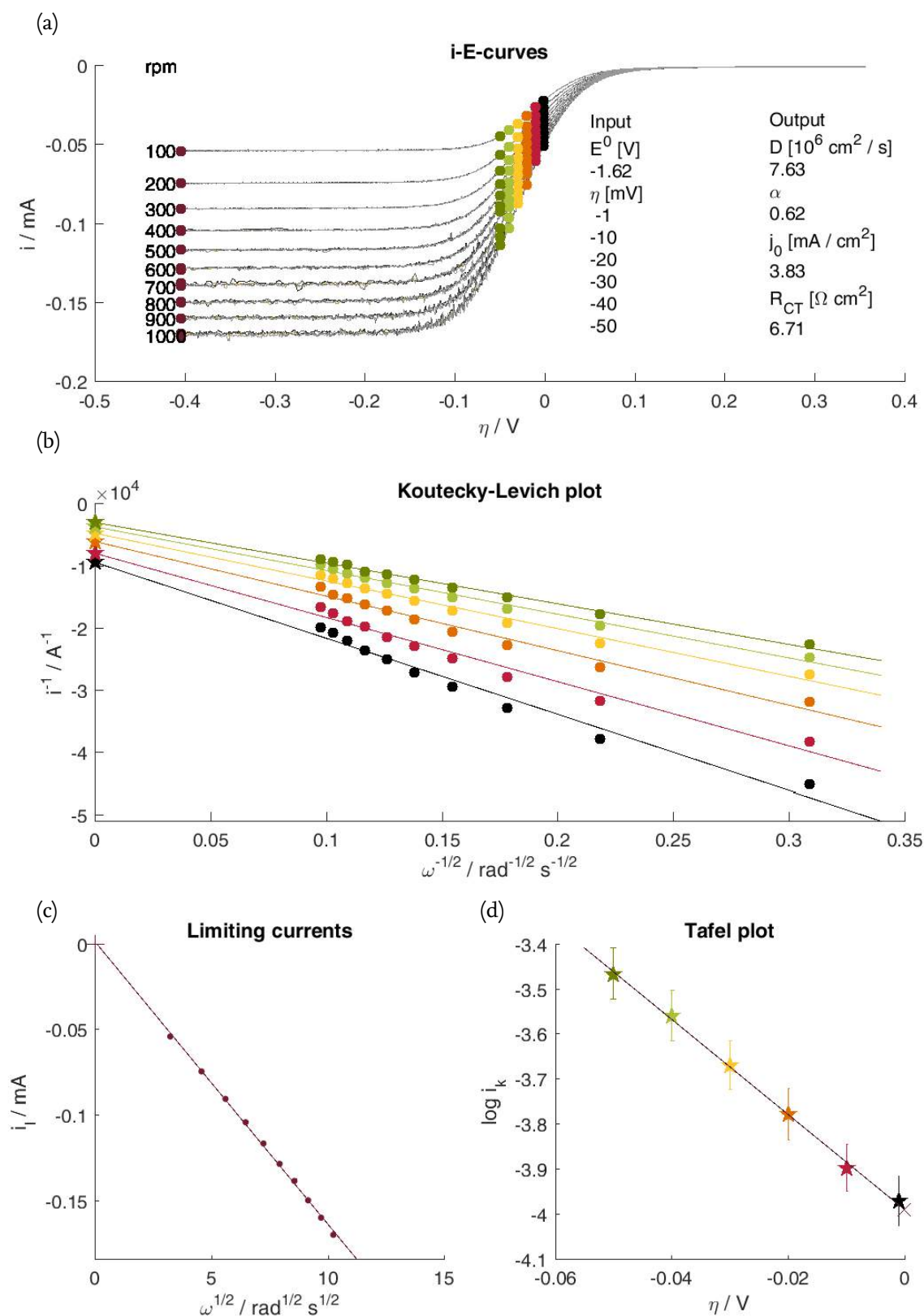


Abbildung 3.11.: Reduktion von BODIPY-1 an der RDE. (a) LSV bei 10 mV s^{-1} und Rotationsgeschwindigkeiten von 100 bis 1000 rpm. (b) Koutecký-Levich-Analyse zur Bestimmung von $i_K(\eta)$. (c) Ermittlung von D aus den Grenzströmen gemäß Gleichung (3.4). (d) Tafel-Auftragung zur Ermittlung von i_0 aus der Gleichung (3.7) und daraus α_{Red} , $j_{0,\text{Red}}$, k^0 und $R_{A,\text{Red}}$.

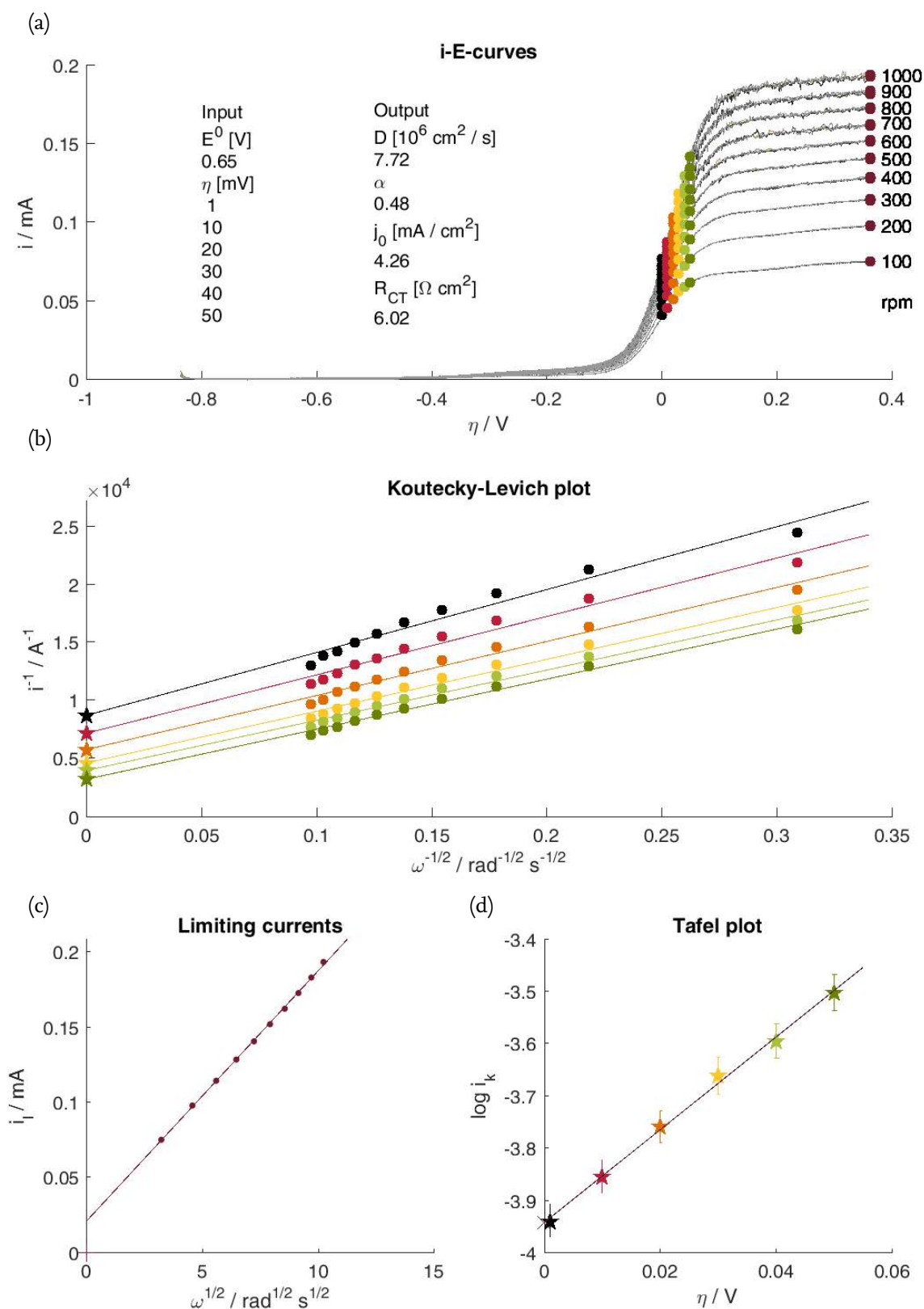


Abbildung 3.12.: Oxidation von BODIPY-1 an der RDE. (a) LSV bei 10 mV s^{-1} und Rotationsgeschwindigkeiten von 100 bis 1000 rpm. (b) Koutecký-Levich-Analyse zur Bestimmung von $i_K(\eta)$. (c) Ermittlung von D aus den Grenzströmen gemäß Gleichung (3.4). (d) Tafel-Auftragung zur Ermittlung von i_0 aus der Gleichung (3.8) und daraus α_{Ox} , $j_{0,\text{Ox}}$, k^0 und $R_{A,\text{Ox}}$.

Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient der Neutralspezies wurde aus den Grenzströmen i_l bestimmt, die an der rotierenden Scheibenelektrode gemessen wurden. Dazu wurde i_l gegen $\sqrt{\omega}$ aufgetragen (Abb. 3.11c und 3.12c auf S. 58 und 59). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde D gemäß der Levich-Gleichung (3.4) (S. 42) errechnet. In die Levich-Gleichung wurden $n = 1$, $D_{\text{Fc}} = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 4.536 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt.¹⁶ Die Elektrodenfläche wurde mittels der Potentialsprungmethode ermittelt (Kapitel 7). Von den verschiedenen ermittelten Werten wurde $A_2 = 2.68 \text{ mm}^2$ verwendet, da dessen Ermittlung das höchste Bestimmtheitsmaß ergab (s. Tabelle 7.2 auf S. 117).

Die Reduktion von BODIPY-1 ergab $D = (7.63 \pm 0.10) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, die Oxidation $D = (7.72 \pm 0.07) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die angegebenen Fehler sind die Fehlerterme der Steigung der linearen Regression. Für ähnliche ungeladene BODIPYs wurde von Nepomnyashchii et al. mit $D = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ein sehr ähnlicher Wert gemessen [145].

Die Oxidation unterliegt zwar einer nachgelagerten irreversiblen Folgereaktion (vgl. u.a. Abschnitt 3.5.4), die Grenzströme werden aber durch den $E_r C_i$ -Mechanismus nicht beeinflusst [1, S. 518]. Allerdings erreichen die Ströme nach der Oxidation nur näherungsweise eine Plateau (Abb. 3.12a), was sich im i_l - $\sqrt{\omega}$ -Plot in einem deutlich positiven Achsenabschnitt niederschlägt (Abb. 3.12a). Das deutet auf zusätzliche oxidierbare Spezies hin, die vermutlich im Zusammenhang mit den beobachteten Nebenreaktionen stehen.

Über die Messungen an der RDE hinaus wurde der Diffusionskoeffizient aus CV- und LSV-Voltammogrammen bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV s^{-1} bis $10\,000 \text{ mV s}^{-1}$ ermittelt. Die Peakströme $i_{p,\text{hin}}$ der Hinreaktion wurden gegen \sqrt{v} aufgetragen (Abb. 3.10g und 3.10h, S. 57) und D mittels Gleichung (3.3) (S. 41) aus einer Ausgleichsgeraden berechnet. Allerdings gilt Gleichung (3.3) streng nur für chemisch und elektrochemisch reversible Reaktionen. Das quasireversible Verhalten von BODIPY-1 ist in den Abbildungen 3.10g und 3.10h bereits in den nach unten gebogenen Verläufen der $i_{p,\text{hin}}/c^* - \sqrt{v}$ -Plots zu erkennen. Als Kompensation wurde $i_{p,\text{hin}}$ der höchsten Vorschubgeschwindigkeit (10 V s^{-1}) jeweils nicht einbezogen. Die so ermittelten Steigungen ergaben $D_{\text{Red,CV}} = 7.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Ox,CV}} = 9.52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Red,LSV}} = 9.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\text{Ox,LSV}} = 10.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Wenn hingegen der Peakstrom bei 10 V s^{-1} einbezogen wird, vermindern sich die berechneten Diffusionskoeffizienten um 40 % ($D_{\text{Red,CV}}$), 67 % ($D_{\text{Ox,CV}}$), 4 % ($D_{\text{Red,LSV}}$) bzw. 16 % ($D_{\text{Ox,LSV}}$). Dieses Beispiel zeigt, dass die Berechnung von D bei nicht-reversiblen Prozessen problematisch sein kann. Die aus den Grenzströmen berechneten Diffusionskoeffizienten scheinen weniger fehlerbehaftet zu sein. Ihr Mittelwert und damit das Ergebnis für den Diffusionskoeffizienten von BODIPY-1 ist $D = 7.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Reversibilitätskriterien

Die CV- und LSV-Daten (Abb. 3.10) wurden in Hinblick auf die in Abschnitt 3.1.3 eingeführten Reversibilitätskriterien ausgewertet. $|E_{p,\text{hin}} - E_{p/2,\text{hin}}|$, die Peakseparation ΔE_p , die Peakströme für den Hin- und Rücklauf $i_{p,\text{hin}}$ und $i_{p,\text{rück}}$ und das Peakstromverhältnis werden in Tabelle 3.3 zusammengefasst und in Abbildung 3.13 jeweils gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. $|E_{p,\text{hin}} - E_{p/2,\text{hin}}|$ weicht sowohl für die Reduktion als auch die Oxidation für

¹⁶Der Wert für D_{Fc} stammt aus [165], der jüngsten der vorhandenen Quellen. Der Wert für die kinematische Viskosität stammt aus [173], der jüngsten der vorhandenen Quellen. An anderer Stelle wird $\nu = 4.484 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [174, 175] angegeben.

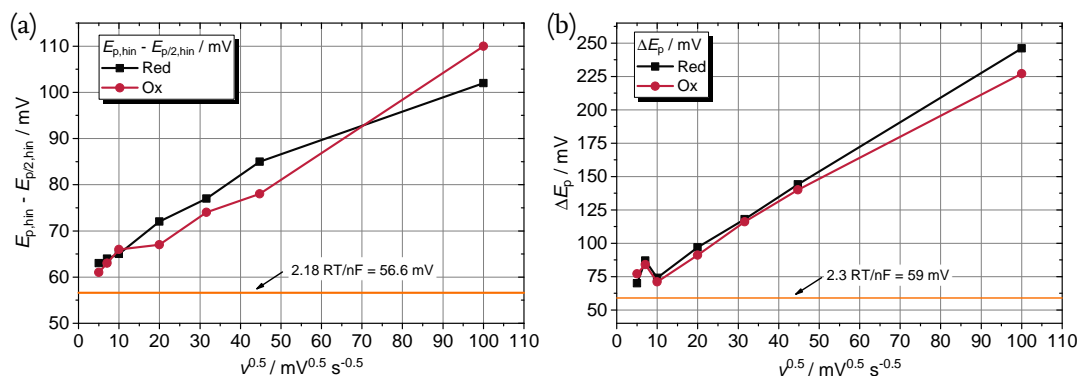


Abbildung 3.13.: Reversibilitätskriterien von BODIPY-1: Peakbreite und Peakseparation. (a) Auftragung von $|E_{p,hin} - E_{p/2,hin}|$ aus den CVs gegen \sqrt{v} . Eine Nernstsche Reaktion ergäbe gemäß Gleichung (3.19) 56.5 mV, unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. (b) Peakseparation der CVs. Ein chemisch und elektrochemisch reversibles System ergäbe gemäß Gleichung (3.16) 59 mV, unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit.

Tabelle 3.3.: Reversibilitätskriterien: Peakbreite, Peakseparation und Peakströme von BODIPY-1. (Datentabelle zu den Abbildungen 3.10g, 3.10h, 3.13 und 3.14).

v [mV s ⁻¹]	CV					LSV		Λ	
	ΔE_p [mV]	$E_p - E_{p/2}$ [mV]	$i_{p,hin}$ [mA]	$i_{p,rück}$ [mA]	$\frac{i_{p,hin}}{i_{p,rück}}$	$i_{p,hin}$ [mA]	$i_{p,rück}$ [mA]	$\frac{i_{p,hin}}{i_{p,rück}}$	
Reduktion									
25	70	63	0.09	0.10	0.95	0.19	0.18	1.01	1.18
50	87	64	0.12	0.14	0.90	0.26	0.25	1.03	0.82
100	74	65	0.16	0.19	0.86	0.36	0.36	1.02	0.58
400	97	72	0.32	0.35	0.90	0.70	0.69	1.02	0.29
1000	118	77	0.50	0.53	0.94	1.08	1.08	1.00	0.18
2000	144	85	0.67	0.67	0.99	1.49	1.48	1.01	0.13
10 000	246	102	1.26	1.10	1.15	3.26	2.99	1.09	0.06
Oxidation									
25	77	61	0.15	0.05	3.09	0.23	0.08	2.72	1.30
50	84	63	0.20	0.07	2.87	0.30	0.12	2.59	0.91
100	71	66	0.26	0.10	2.46	0.41	0.19	2.22	0.64
400	91	67	0.44	0.24	1.85	0.70	0.32	2.17	0.33
1000	116	74	0.62	0.36	1.73	1.14	0.57	1.99	0.20
2000	140	78	0.80	0.47	1.70	1.56	0.79	1.97	0.14
10 000	227	110	1.36	0.65	2.08	3.18	1.58	2.01	0.06

alle Vorschubgeschwindigkeiten von 56.6 mV ab (Abb. 3.13a). Die Werte steigen zudem mit v , die Peaks werden also breiter. Beides sind klare Indizien für eine kinetisch gehemmte Radikalbildung auf den Zeitskalen der voltametrischen Experimente. Das gleiche Bild zeigt sich in Abbildung 3.13b für die Peakseparation; Quasireversibilität betrifft also sowohl die Hinreaktion (Radikalbildung) als auch die Rückreaktion (Bildung der Neutralspezies aus dem Radikal). Allerdings trägt wahrscheinlich auch der nichtkompensierte Widerstand R_u zur Peakseparation bei. Abbildung 3.10g gibt für die Reduktion zum Radikalanion und dessen Reoxidation sowohl die Peakströme als auch das Peakstromverhältnis wieder. Die Peakstromverhältnisse sind nahe 1, ein deutlicher Hinweis auf chemische Reversibilität und gleiche Diffusionskoeffizienten für Neutralspezies und Radikalanion. $i_{p,\text{hin}}$ und $i_{p,\text{rück}}$ sind proportional zu \sqrt{v} , was für einen diffusionskontrollierten Prozess spricht.

Bei der Oxidation sieht es anders aus: $i_{p,\text{hin}}/i_{p,\text{rück}}$ ist deutlich größer als 1, sinkt mit steigender Scanrate und nimmt bei Scanraten $> 400 \text{ mV s}^{-1}$ einen konstanten Wert an (Abb. 3.10h). Das spricht für eine chemische Reaktion, welche auf die Radikalbildung folgt. Darauf weist auch die Krümmung der Auftragung von $i_{p,\text{rück}}$ gegen \sqrt{v} hin: Die Spitzenströme sind nicht mehr bloß diffusionskontrolliert, sondern durch die Folgereaktion beeinträchtigt.

Mit Hilfe der Gleichung (3.20) (S. 45) wurde der Reversibilitätsparameter Λ berechnet und gegen die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Da die Diffusionskoeffizienten der Radikalanionen nicht bekannt sind, wurde dafür derjenige der Neutralspezies, $7.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, eingesetzt. Wie aus Abbildung 3.14 ersichtlich, handelt es sich bei allen verwendeten Vorschubgeschwindigkeiten (schraffierter Bereich) um formal elektrochemisch quasireversible Redoxprozesse, dieser Bereich erstreckt sich von $2.5 \times 10^{-4} \text{ V s}^{-1}$ bis $5 \times 10^4 \text{ V s}^{-1}$.

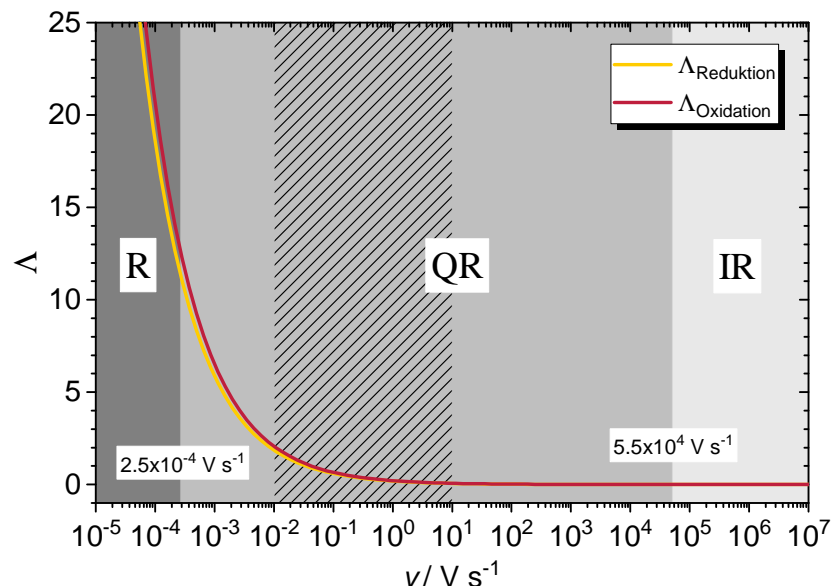


Abbildung 3.14.: Reversibilitätsparameter Λ von BODIPY-1, aufgetragen gegen v . Die Bereiche für reversible (R), quasireversible (QR) und irreversible Reaktionen (IR) sind in unterschiedlichen Graustufen hinterlegt. Der mit den CV- und LSV-Messungen abgedeckte Bereich ist schraffiert, er fällt vollständig in den quasireversiblen Bereich. Der Abbildung liegt Gleichung (3.20) zugrunde.

Tabelle 3.4.: Elektrochemische Kenngrößen von BODIPY-1.

Größe	Symbol	Wert	Einheit	Methode
Formalpotential				
...der Reduktion	$E_{\text{Red}}^{0'}$	-1.62	V	CV
...der Oxidation	$E_{\text{Ox}}^{0'}$	0.65	V	CV
Diffusionskoeffizient				
	D	7.68 ± 0.00	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	CV, kathodischer Ast
		9.52 ± 0.01	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	CV, anodischer Ast
		9.68 ± 0.00	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	LSV, kathodischer Ast
		10.05 ± 0.00	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	LSV, anodischer Ast
		7.63 ± 0.10	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	RDE, kathodischer Ast
		7.72 ± 0.07	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	RDE, anodischer Ast
		7.68	$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	RDE Mittelwert
Geschwindigkeitskonstante				
...der Reduktion	k_{Red}^0	3.67 ± 0.01	$10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$	RDE
...der Oxidation	k_{Ox}^0	4.08 ± 0.01	$10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$	RDE
Durchtrittsfaktor				
...der Reduktion	α_{Red}	0.62 ± 0.01		RDE
...der Oxidation	α_{Ox}	0.48 ± 0.01		RDE
Austauschstromdichte				
kathodische ...	$j_{0,\text{Red}}$	3.83 ± 0.01	mA cm^{-2}	RDE
anodische ...	$j_{0,\text{Ox}}$	4.62 ± 0.01	mA cm^{-2}	RDE
Flächenbezogener Durchtrittswiderstand				
...der Reduktion	$R_{\text{ct,A,Red}}$	6.71 ± 0.01	$\Omega \text{ cm}^2$	RDE
...der Oxidation	$R_{\text{ct,A,Ox}}$	6.02 ± 0.01	$\Omega \text{ cm}^2$	RDE

3.5.3. Reversibilität der Reduktion

Reduktionsstabilität des Grundelektrolyten

Mittels Elektrolyse-Cyclovoltammetrie wurde untersucht, wie reduktionsstabil der Grundelektrolyt ($0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril) ist, sowie wie sich dessen Zersetzung im CV äußert. Abbildung 3.15 zeigt E-CVs bei verschiedenen Elektrolysepotentialen, die 30 s gehalten wurden und ein CV. Aus den Kurvenscharen lässt sich das Onset-Potential für dessen reduktive Zersetzung auf etwa -2.10 V beziffern. Allerdings ist das Ferrocen-Signal auch beim kleinsten Elektrolysepotential von -2.10 V nicht ideal, sondern hat eine ausgeprägte Schulter (hellgrüne Kurve). Diese deutet sich bereits im CV an, wenn die Aufnahme des Voltammograms nicht bei -0.3 V (blaue Kurve), sondern bei -1.33 V (hellblaue Kurve, nur im kleinen Graphen) gestartet wird. Daraus folgt, dass das Onset-Potential in diesem Fall kein hinreichendes Kriterium für die Bestimmung des elektrochemischen Fensters ist. Bei negativeren Potentialen als -2.6 V tritt zusätzlich eine oxidative Welle bei -0.4 V auf, die mit negativeren Elektrolysepotentialen zunimmt. Sie gehört vermutlich zur Re-Oxidation der Reduktionsprodukte.

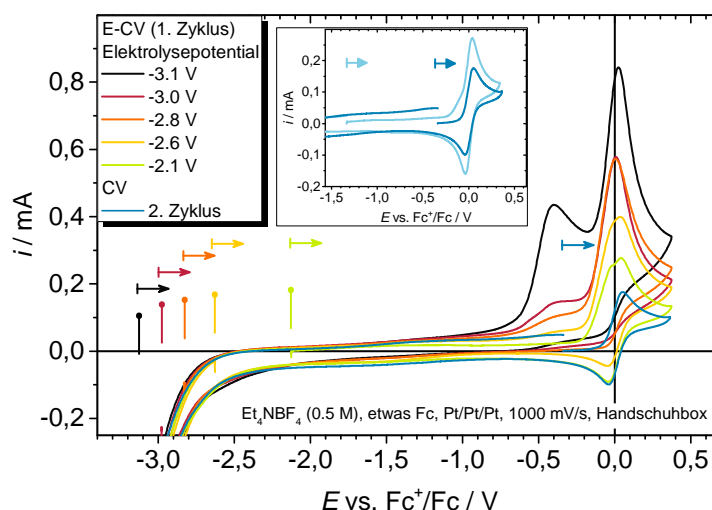


Abbildung 3.15.: Einfluss des Elektrolysepotentials auf das Grundelektrolyt-CV und Bestimmung der reduktiven Zersetzungsspannung des Grundelektrolyten bei einer Elektrolysedauer von 30 s. Elektrolyt: etwas Fc, $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$. Elektroden: Pt/Pt/Pt. $v = 1 \text{ V s}^{-1}$.

Einfluss der Atmosphäre auf die Radikalanionenstabilität

Elektrolyse-Cyclovoltammetrie an BODIPY-1 zeigt, dass sich die Reinheit der Atmosphäre auf die Elektrolyseprodukte bei der Reduktion des BODIPYs auswirkt. In mit trockenem Stickstoff befüllten Messgefäßen traten im CV Nebenproduktsignale bei -1.42 V und -0.8 V auf, die mit längerer Elektrolysezeit auf Kosten des BODIPY-Signals anwuchsen (Abb. 3.16a). Das Gefäß war mit einem Septum verschlossen, in dem die Drahtelektroden steckten. Bei diesem Aufbau ist nicht auszuschließen, dass mit der Zeit Luft an die Lösung gelangte. Unter den zweifelsfrei inerten Bedingungen in der Argon-Handschuhbox traten auch bei zehnminütiger Elektrolyse keine nennenswerten Nebenprodukte auf (Abb. 3.16b). Das Signal bei -0.8 V tritt typischerweise bei *meso*-freien BODIPY-Spezies auf und wird aufgrund seiner symmetrischen Form adsor-

bierten Spezies zugeschrieben, daher der Name „Oberflächenwelle“ (*surface wave*) [133]. Daraus wird folgende These abgeleitet: Das gebildete Radikalanion wird von einem Electrophil (z.B. Protonen aus H_2O) an der elektronenreichen *meso*-Position angegriffen und dort substituiert, um ein adsorbierendes Produkt zu bilden [126, 130, 131].

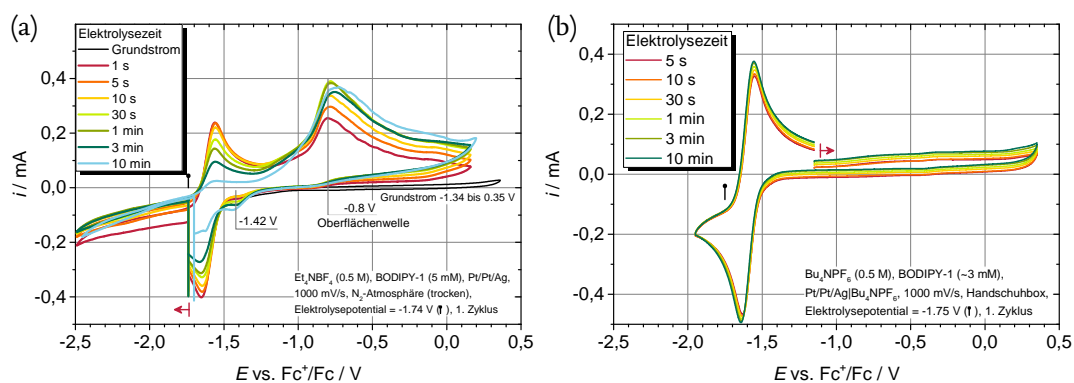


Abbildung 3.16.: Elektrolyse-CVs der Reduktion von BODIPY-1. (a) Einfluss der Elektrolysezeit unter getrocknetem Stickstoff. (b) Experiment in der Argon-Handschuhbox.

Reduktive Elektrolyse und Simulation der Ausbeuten

Diese Ergebnisse aus den Elektrolyse-CVs sollten auf die Bedingungen in einer Flussbatterie übertragen werden. Dazu wurde der Versuch unternommen, das BODIPY mit dem in Abbildung 3.6a (S. 53) skizzierten Aufbau quantitativ in das Radikalanion zu überführen. In Abbildung 3.17a sind die Cyclovoltammogramme gezeigt, die bei theoretischen Ladungszuständen von 0, 25, 50 und 75 % in den Reservoirs aufgenommen wurden. Um die Konzentration des Edukts und der gebildeten BODIPY-Radikalanionen über die Zeit zu verfolgen, wurden Cyclovoltammogramme mit den für BODIPY-1 spezifischen Kenngrößen (Tab. 3.5, S. 67) mit dem Programm EC-Lab (Biologic) simuliert. Durch Variation der Konzentrationen wurden die simulierten Kurven den experimentellen Daten soweit angenähert, dass die Peakstromhöhen übereinstimmten. An der Simulation ist kritisch anzumerken, dass es nicht gelang, die Cyclovoltammogramme mit den unabhängig bestimmten Kenngrößen für BODIPY-1 anzunähern, diese spiegeln demnach eher die entsprechenden Größenordnungen als genaue Werte wider (1. Spalte der Parameter in Tab. 3.5). Problematischerweise wirken sich einige Parameter sehr ähnlich auf die Form des CVs aus, sodass es möglich ist, nahezu identische CVs mit verschiedenen Parametersätzen zu erzeugen, die Simulation also nicht eindeutig ist.

Trotz der genannten Schwierigkeiten konnten mit Hilfe der Simulation plausible Konzentrationsverläufe für Edukt und Produkt errechnet werden. Mit Hilfe der Gleichungen (3.21) bis (3.24) wurden Ausbeute ($Y = 50\%$), Selektivität ($S = 81\%$) und Ladungsausbeute ($\Phi = 67\%$)

der Elektrolyse bestimmt.¹⁷

$$X = \frac{n_{E,0} - n_E}{n_{E,0}} = 1 - \frac{n_E}{n_{E,0}} \quad (3.21)$$

$$S = \frac{n_P}{n_{E,0} - n_E} \quad (3.22)$$

$$Y = \frac{n_P}{n_{E,0}} = X \cdot S \quad (3.23)$$

$$\Phi = \frac{z \cdot F \cdot \dot{V} \cdot n_P}{i} \quad (3.24)$$

Darin sind n_E und n_P die Stoffmengen des Edukts beziehungsweise Produkts nach der Elektrolyse, $n_{E,0}$ die Stoffmenge bei $t = 0$ und \dot{V} der Volumenstrom. Die Kenngrößen für alle Teilschritte sind in Abbildung 3.17b und Tabelle 3.5 (S. 67) zusammengefasst. Sie quantifizieren die Aussagen der Cyclovoltammogramme (Abb. 3.17a): Mit fortschreitender Elektrolyse nimmt die BODIPY-Konzentration ab, der Reduktionspeak wird kleiner und das Arbeitselektrodenpotential bei Offenzellspannung (= Startpotential im CV) verschiebt sich zu negativen Werten. Allerdings nimmt die Stromhöhe des anodischen Peaks nicht in gleichem Maße zu. Die Simulation offenbart, dass sich hier zwei Effekte überlagern. Zum einen treten Nebenreaktionen auf ($S < 100\%$), zum anderen geht Substanz verloren, wahrscheinlich durch Ablagerungen an Oberflächen oder Diffusion durch die Membran. Dennoch deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Reduktionsreaktion für eine Batterie mit einigen Zyklen ausreichend reversibel verläuft.

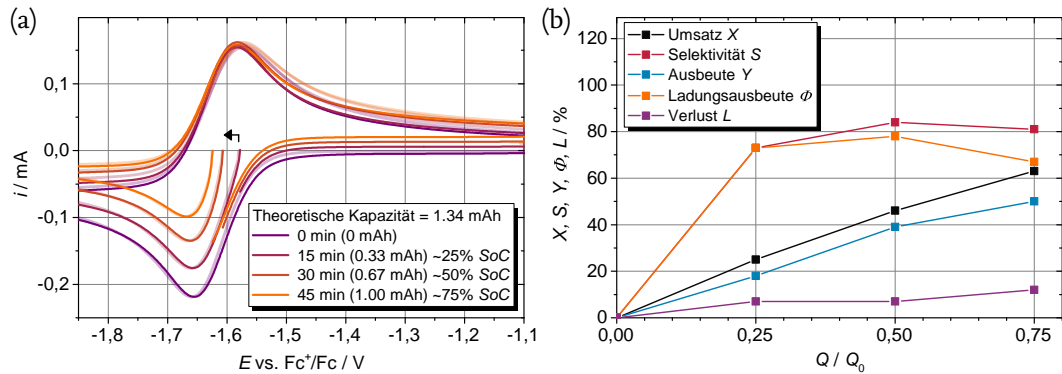


Abbildung 3.17: (a) CV und CV-Simulation (transparente Linien) während der Bulk-Reduktion von BODIPY-1. (b) Aus der Simulation berechnete Kenngrößen. Q/Q_0 ist die eingesetzte Ladung Q bezogen auf die Ladung Q_0 , die der Anfangskonzentration des Edukts entspricht.

¹⁷Die Ladungsausbeute wird auch Elektronenausbeute, Coulomb-Ausbeute oder Stromausbeute genannt. Bildlich gesprochen drückt sie aus, wie viele der in Form von Strom eingesetzten Elektronen im Produkt P zu finden sind. Sie ist nicht mit der Stromeffizienz zu verwechseln, die zusätzlich einbezieht, welcher Anteil der eingesetzten Ladung dem Produkt auch wieder entnommen werden kann.

Tabelle 3.5.: Parameter und Ergebnisse der Simulation der CVs der reduktiven Elektrolyse. (Datentabelle zu Abbildung 3.17)

Parameter	Parameter aus 3.5.2	Simulation
Ladungszahl n	1	1
Formalpotential E^0 / V		-0.996
Geschwindigkeitskonstante $k^0 / \text{cm s}^{-1}$	0.00367	0.0077
Durchtrittsfaktor α	0.62	0.635
Neutralspezies: $c_A^* / \text{mmol l}^{-1}$	5.0	s. unten
Radikalanion: $c_B^* / \text{mmol l}^{-1}$	5.0	s. unten
Neutralspezies: $D_A / 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	7.68	7.02
Radikalanion: $D_B / 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	-	6.77
Elektrodengeometrie	Linear semi-infinite	
Elektrodenoberfläche / mm^2	34 ^a	20
Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	-	25
Elektrolytwiderstand R_{el} / Ω	-	1
Doppelschichtkapazität $C_d / \mu\text{F}$	27 ^b	5
Vorschubgeschwindigkeit $v / \text{V s}^{-1}$	0.1	0.1
Anfangspotential $E_{\text{init}} / \text{V}$	-	0
Erstes Umkehrpotential E_1 / V	-	-1.45
Zweites Umkehrpotential E_2 / V	-	0.8

Ergebnisse	Elektrolysezeit t				
	0 min	15 min	30 min	45 min	
Eingesetzte Ladung Q	0	0.34	0.67	1.01	mA h
Ergebnisse der Simulation					
Eduktkonzentration	5.0	3.8	2.7	1.9	mmol l ⁻¹
Produktkonzentration	0.0	0.9	2.0	2.5	mmol l ⁻¹
Kenngrößen (auf $t - t_0$ bezogen)					
Umsatz X	0	25	46	63	%
Selektivität S	0	73	84	81	%
Ausbeute Y	0	18	39	50	%
Ladungsausbeute Φ	0	73	78	67	%
Verlust an BODIPY-1	0	7	7	12	%

^a Es handelt sich um Elektrode Pt-5, deren aktive Oberfläche mit vier verschiedenen Methoden bestimmt wurde, mit dem Ergebnis $A_1 = 33.9 \text{ mm}^2$, $A_2 = 34.8 \text{ mm}^2$, $A_3 = 33.2 \text{ mm}^2$ und $A_4 = 34.3 \text{ mm}^2$ (s. Kapitel 7). Hier wird der Mittelwert eingesetzt.

^b Ermittelt im Forschungspraktikum von Mathias Piescheck [170].

3.5.4. Reversibilität der Oxidation

Oxidationsstabilität des Grundelektrolyten

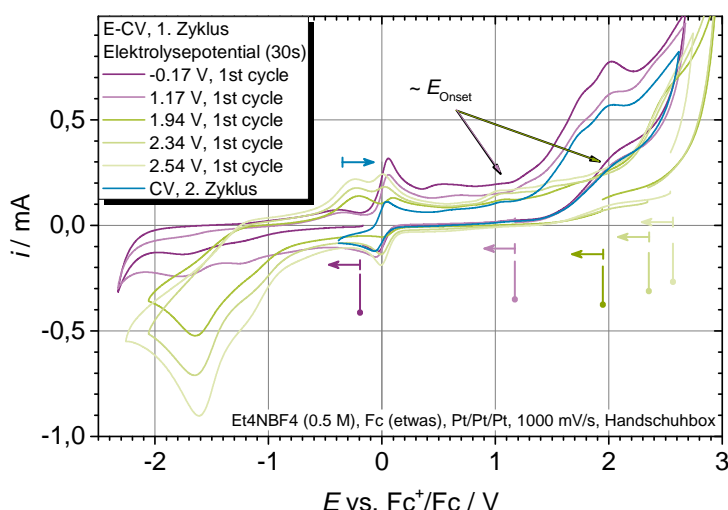


Abbildung 3.18.: Einfluss des Elektrolysepotentials auf das Grundelektrolyt-CV und Bestimmung der oxidativen Zersetzungsspannung des Grundelektrolyten bei einer Elektrolysedauer von 30 s. Elektrolyt: etwas Fc, $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$. Elektroden: Pt/Pt/Pt. $v = 1 \text{ V s}^{-1}$. Messungen in der Handschuhbox.

In Abbildung 3.18 sind Grundelektrolyt-CVs (mit etwas Ferrocen als interner Referenz) bei verschiedenen Messbedingungen abgebildet. Die Messlösung und Elektroden sind jeweils dieselben, mit denen auch Reduktionsstabilität des Elektrolyten untersucht wurde (Abb. 3.15). Das gewöhnliche Cyclovoltammogramm (blaue Kurve) zeigt ein oxidatives Onset-Potential von ca. 1.1 V. Eine vorgeschaltete Elektrolyse bei -0.17 V oder 1.17 V (violette Kurven) führte dazu, dass zwischen -1.0 und -2.0 V einige kathodische Wellen auftreten, die beim einfachen reduktiven Scan (Abb. 3.15) noch nicht zu sehen waren. Wird das Elektrolysepotential sukzessive erhöht, wachsen auch diese Potentiale entsprechend an (grüne Kurven). Dieses Artefakt ist daher vermutlich auf die Re-Reduktion eines Nebenproduktes der irreversiblen Grundelektrolyt-Oxidation zurückzuführen. Damit einher gehen neue bzw. veränderte Signale zwischen 0 und -0.5 V , die nicht näher untersucht wurden. Wie schon im Falle der Grundelektrolyt-Reduktion tritt das Artefakt¹⁸ bereits zutage, wenn innerhalb des elektrochemischen Fensters (d.h. bei positiveren Potentialen als dem oxidativen Onset-Potential) elektrolysiert wird. Das stellt das Onset-Potential als Kriterium für einen „sicheren“ Elektrolysebereich in Frage. Interessanterweise wird das Onset-Potential auf $>1.5 \text{ V}$ verschoben, wenn bei deutlich positiveren Potentialen elektrolysiert wird. Zusammengenommen beeinträchtigt die Oxidation das Grundelektrolyt-CV stärker als die Reduktion, eine Elektrolyse bei $\leq 1.17 \text{ V}$ scheint aber keine gravierenden Folgen zu haben.

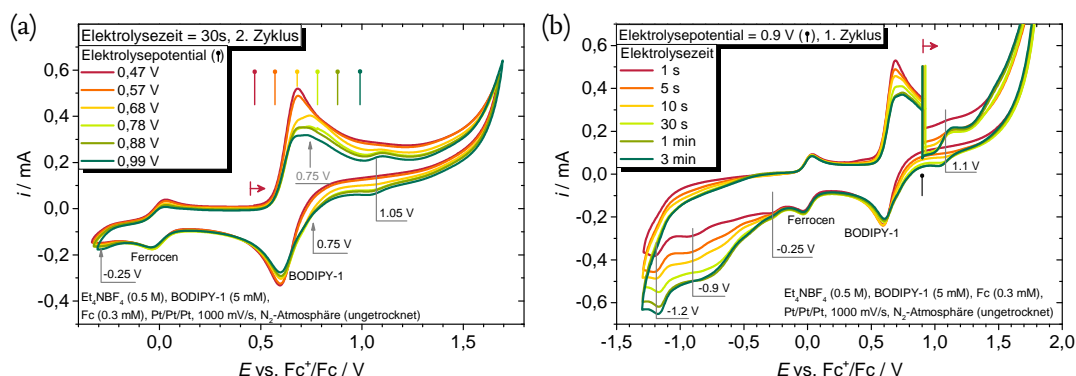


Abbildung 3.19.: Elektrolyse-CVs der Oxidation von BODIPY-1 unter nicht-trockenen Bedingungen. (a) Einfluss des Elektrolysepotentials. (b) Einfluss der Elektrolysezeit.

Untersuchungen unter nicht-trockenen Bedingungen

Bei den anfänglichen Arbeiten unter nicht-getrocknetem Schutzgas (N_2) wirkte sich die oxidative Elektrolyse deutlich auf das Cyclovoltammogramm von BODIPY aus, und zwar in allen Fällen umso stärker, je mehr das Formalpotential der Radikalkationenbildung (0,65 V) überschritten wurde (Abb. 3.19a). Den gleichen Effekt hatte eine Verlängerung der Elektrolysezeit (Abb. 3.19b). Die Trends sind im Einzelnen:

1. Das Signal der BODIPY-Oxidation wird wesentlich schwächer, vor allem der anodische Peak.
2. Der anodische Peak der typischerweise reversiblen Ferrocen-Oxidation nimmt ab.
3. Bei ca. 1,1 V tritt ein neues, reversibles Signal auf. Dabei könnte es sich eventuell um ein BODIPY-Dimer handeln, bei dem vermutet wird, dass es elektrochemisch gebildet werden kann [168].
4. Im Bereich von 0,75 bis 0,9 V treten eine oder mehrere irreversible oxidative Wellen auf, ebenso bei 0,75 und -0,25 V im kathodischen Ast (Pfeile in Abb. 3.19a).

Alle aufgeführten Effekte werden als Folge der BODIPY-Oxidation interpretiert, da die Kurvenschar im CV systematische Zusammenhänge mit der angelegten Spannung nahelegen und die Einflüsse erst nach Überschreiten des Formalpotentials besonders deutlich zum Tragen kommen. Es ist unwahrscheinlich, dass eine mögliche Reaktion des Grundelektrolyten oder Reaktionen aufgrund der Überschreitung des Zersetzungspotentials von ca. 1,3 V so gut mit der BODIPY-Oxidation korrelieren. In späteren Messungen wurde dennoch jegliche Überschreitung des Zersetzungspotentials vermieden, um diesen Effekt gänzlich auszuschließen.

Im Verlauf der Elektrolyse bildet sich an der Elektrode eine Diffusionsgrenzschicht aus; die oxidierbaren Spezies Ferrocen und BODIPY verarmen, während die Konzentrationen der oxidierten Spezies (Fc^+ -Ion und BODIPY-Radikalkation) zunehmen. Während der nur 4 s währenden Aufnahme des Cyclovoltammogramms spielt die Diffusion in der Zeit zwischen Oxidation

¹⁸In gewöhnlichen CVs von BODIPY-1 wird dieses Artefakt nicht zu sehen sein, da es bei dem gleichen Potential auftritt wie die Radikalanionenbildung. Allerdings könnte die quantitative Auswertung der reduktiven Spitzenströme von BODIPY-1 davon beeinträchtigt sein.

und Reduktion nur eine untergeordnete Rolle, sodass die Signale mit zunehmender Elektrolyse-
spannung oder -zeit symmetrisch schrumpfen. Die Anreicherung reduzierbarer Spezies verringert
die Abnahme des kathodischen Peakstromes, sodass die Signale asymmetrisch abnehmen.

Die Veränderungen der Peakströme stehen also im Einklang mit einer *reversiblen* Oxidation;
das gilt nicht für die anderen genannten Effekte. Alle Wellen und Nebensignale werden auf
irreversible Folgereaktionen des gebildeten Radikalkations zurückgeführt.

Untersuchungen in der Handschuhbox

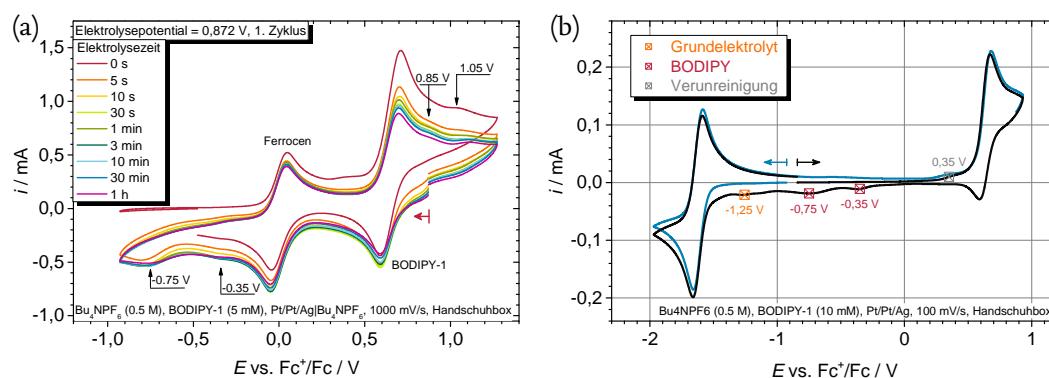


Abbildung 3.20.: Stabilität von BODIPY-1 unter Inertbedingungen. (a) Elektrolyse-CV des anodischen Bereichs. (b) CV über den gesamten relevanten Potentialbereich. Die rot markierten Nebenproduktsignale sind auf die BODIPY-Oxidation zurückzuführen, das orange markierte auf den Grundelektrolyten und das grau markierte auf eine Verunreinigung. Das CV wurde auf Fc bezogen, indem das Reduktionssignal = $-1,62 \text{ V}$ gesetzt wurde.

Das oben genannte Experiment wurde in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre wiederholt (Abb. 3.20a). Die Nebenproduktsignale waren dabei viel schwächer ausgeprägt als unter N_2 -Atmosphäre (Abb. 3.19), was bedeutet, dass Verunreinigungen der Atmosphäre (z.B. Wasser) sich negativ auf die Reversibilität der Oxidation auswirken. Das stärkste verbliebene Nebenproduktsignal ist der irreversible Peak bei $-0,75 \text{ V}$; dazu kommen schwache Wellen bei $-0,35$, $0,85$ und $1,02 \text{ V}$ (Pfeile in Abb. 3.20a). Abschließend wurden die Ergebnisse der Elektrolyse-Cyclovoltammetrie-Messungen verwendet, um die Artefakte eines einfachen CVs von BODIPY-1 den verschiedenen Nebenreaktionen zuzuordnen. Im CV in Abbildung 3.20b ist markiert, welche der zusätzlichen Wellen mit welchen elektrochemischen Prozessen assoziiert werden. Die kathodischen Wellen bei $-0,37$ und $-0,75 \text{ V}$ sind eine Folge der teilweise irreversiblen BODIPY-Oxidation. Das Signal bei $-1,27 \text{ V}$ wird dem Grundelektrolyten zugeschrieben. Das anodische Artefakt bei $0,38 \text{ V}$ hängt wahrscheinlich mit einer Verunreinigung der BODIPY-Probe zusammen, da es bereits vor der Überschreitung der BODIPY-Formalpotentiale auftrat, bei der Untersuchung des Grundelektrolyten allerdings nicht auftauchte.

Oxidative Elektrolyse und Nebenprodukte

Die voltammetrischen Untersuchungen haben gezeigt, dass während der Oxidation von BODIPY-1 unerwünschte Neben- und/oder Folgeprodukte entstehen. Um die zugrunde liegenden Mechanismen aufzuklären, führte Camilla Rohr im Rahmen ihres Forschungspraktikums zwei anodische Elektrolysen durch [176]. Das Praktikum wurde vom Autor konzipiert und betreut.

Die anschließende Aufreinigung und Trennung der Elektrolyseprodukte führte Clemens Cidarér vom IAAC, TU Braunschweig, durch. Bei der Identifikation der Produkte waren beide beteiligt.

In dem in Abbildung 3.6b (S. 53) skizzierten Aufbau wurden größere Mengen von BODIPY-1 unter den in Tabelle 3.2 (S. 52) angegebenen Bedingungen oxidiert. Der Ladevorgang wurde alle 15 min unterbrochen, um die in Abbildung 3.21 zusammengefassten Cyclovoltammogramme aufzuzeichnen. Darin wird deutlich, dass die Konzentration des BODIPYs (Peak bei 0.6 V) aufgrund von deutlich zu Tage tretenden Nebenreaktionen sukzessive abnimmt. Das reversible Signal bei 0 V gehört zu Ferrocen, das offensichtlich durch die Membran auf die anodische Seite diffundiert.

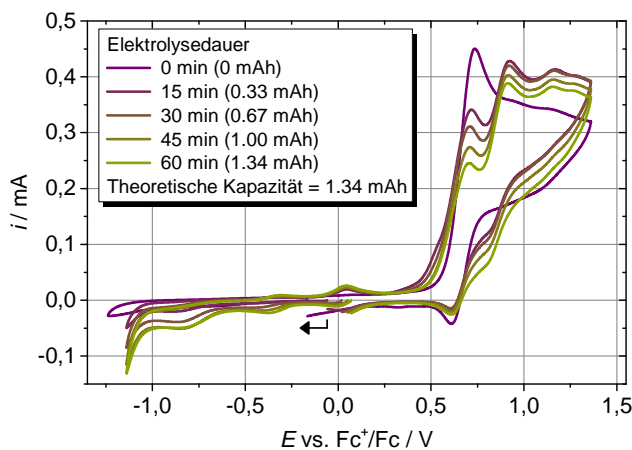


Abbildung 3.21.: CVs, die im Verlauf der oxidativen Elektrolyse von BODIPY-1 aufgenommen wurden. Die Messbedingungen stehen in Tabelle 3.2 (S. 52) in der Spalte *Oxidation 1*.

Der Vergleich der Abbildung 3.21 mit den Elektrolyse-CVs (Abb. 3.20a) zeigt, dass die E-CV-Methode geeignet ist, um Nebenproduktbildung qualitativ abzubilden, sich die relativen Peakströme jedoch substanziell unterscheiden. In diesem Beispiel fällt das Verhältnis von gewünschten Produkten (Peak bei 0.62 V) zu Nebenprodukten im Elektrolyse-CV wesentlich günstiger aus, als dies in der Durchfluss-Elektrolyse der Fall ist.

Nach Ende der Elektrolyse wurden die vier Hauptfraktionen säulenchromatographisch voneinander und vom Leitsalz getrennt. Dabei handelt es sich um die in Abbildung 3.22 dargestellten Verbindungen. Die Spektren und Zuordnungen der entsprechenden NMR-, MS- und IR-Analysen finden sich im Anhang, ab Seite 128.¹⁹ Die Struktur des Dimers konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, da die Substanzmenge zu gering war, um das ¹³C-NMR und im ¹H-NMR die Signalintegrale auswerten zu können. Die Hauptfragmente im Massenspektrum deuten auf den Verlust einer Methylgruppe während der Kopplung hin (s. S. 130 im Anhang). Bei chemischer Oxidation wird hingegen ein α - β -Dimer erhalten, bei dessen Bildung eine *Ethyl*gruppe abgespalten wird [126, S. 310]. Die chemischen Verschiebungen im ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR stimmen in etwa mit denjenigen von BODIPY-1 überein. Die Strukturen von BODIPY-1 (Fraktion 1) und dem Acetonitril-Addukt (Fraktion 3) konnten mittels ¹H-¹³C-HSQC-NMR

¹⁹ NMR: Kernspinresonanz(spektroskopie), *nuclear magnetic resonance*. MS: Massenspektrometrie, Massenspektrum. IR: Infrarot(spektroskopie).

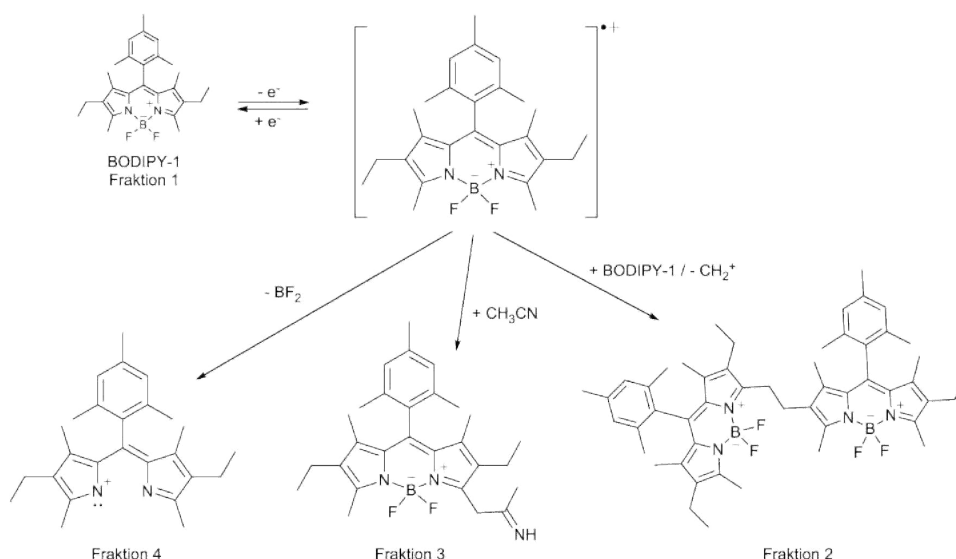


Abbildung 3.22.: Nebenprodukte der oxidativen BODIPY-Elektrolyse und deren vermutliche Bildung aus dem Radikalkation. Die Fraktionen sind nach zunehmender Polarität nummeriert.

(heteronuclear single quantum coherence) und 1H - ^{13}C -HMBC-NMR (heteronuclear multiple bond correlation) eindeutig bestimmt werden, die entsprechenden Korrelationstabellen finden sich auf den Seiten 129 und 132 im Anhang. Fraktion 4 wurde anhand des Massenspektrums sowie dem 1H -NMR-Spektrum identifiziert, im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten, vermutlich aufgrund der geringen Substanzmenge, nur Signale der sp^3 -hybridisierten C-Atome ausgemacht werden. Die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren entsprachen denjenigen von freiem Tetrafluorborat in deuteriertem Chloroform [177]. Keine der Fraktionen 2 bis 4 konnte in ausreichender Menge gewonnen werden, um daran CVs aufzunehmen.

Im wesentlichen laufen zwei Nebenreaktionen ab: Die Abspaltung der BF_2 -Gruppe sowie der Angriff des BODIPY-Radikalkations an der α -Position, entweder durch Lösungsmittelmoleküle oder durch andere BODIPY-Moleküle. Aus dem Massenspektrum von Fraktion 2 geht hervor, dass dabei Dimere und Trimere gebildet wurden, höhere Oligomere sind allerdings ebenfalls denkbar. Bemerkenswerterweise bindet Acetonitril mit dem electrophilen, partial positiv geladenem Kohlenstoffatom an die α -Methylgruppe des BODIPY-Radikalkations. Das widerspricht der Erfahrung, dass Alkylierungsreaktionen von Nitrilen gewöhnlich am Stickstoffatom der Cyanogruppe stattfinden [178, S. 240]. Die Abspaltung der BF_2 -Gruppe wird durch freie Fluorid-Ionen begünstigt [177], diese wurden möglicherweise durch Oxidation der BF_4^- -Leitsalzionen an der Platinelektrode gebildet [179, 180], sodass diese Nebenreaktion nicht zwangsläufig auf die Bildung des Radikalkations von BODIPY-1 zurückzuführen ist.

Zusammengefasst widerspricht die beobachtete Reaktivität des Radikalkations von BODIPY-1 dem Ergebnis der Auswertung der Literatur, wonach die Radikalkationen vollständig alkyl-/arylsubstituierter BODIPYs stabil sein sollten (vgl. S. 37 ff.). Stattdessen scheint in diesem Falle die Alkylsubstitution der α -, β - und β' -Positionen die für nucleophile Angriffe reaktivste Position von der β - auf die α -Position verschoben zu haben.

3.5.5. Weitere BODIPY-Derivate

Von der Erkenntnis ausgehend, dass das Radikalkation von BODIPY-1 an der α -Position angegriffen wird, wurden durch den Kooperationspartner im Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie zwei neue BODIPY-Derivate synthetisiert, mit deren Hilfe dieses Phänomen näher untersucht werden sollte. Die Messungen an BODIPY-2 wurden von Richard Böser im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt [181]. Das Praktikum wurde vom Autor in Gemeinschaft mit Clemens Cidarér (IAAC, TU Braunschweig) konzipiert und betreut. Dieser führte auch die Aufarbeitung der Elektrolyseprodukte durch.

Die Strukturformeln sind in Abbildung 3.23 gezeigt. BODIPY-2 ist an den α -Positionen asymmetrisch mit einer Mesitylgruppe und einem Proton substituiert, das Dimer 3 ist dort durch eine Mesitylgruppe beziehungsweise eine identische BODIPY-Einheit geschützt. An beiden Derivaten wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abb. 3.24). In beiden Fällen zeichnet sich das gleiche Bild ab wie bei BODIPY-1: Die Bildung des Radikalanions scheint reversibel zu verlaufen, beim Radikalkation treten Nebenreaktionen auf. Das deutet darauf hin, dass die α -Position mit den gewählten Substituenten nicht erfolgreich geschützt werden konnte. BODIPY-2 ist ein neues Beispiel für ein α -freies BODIPY-Derivat, welches im CV eine reversible Reduktion zeigt.

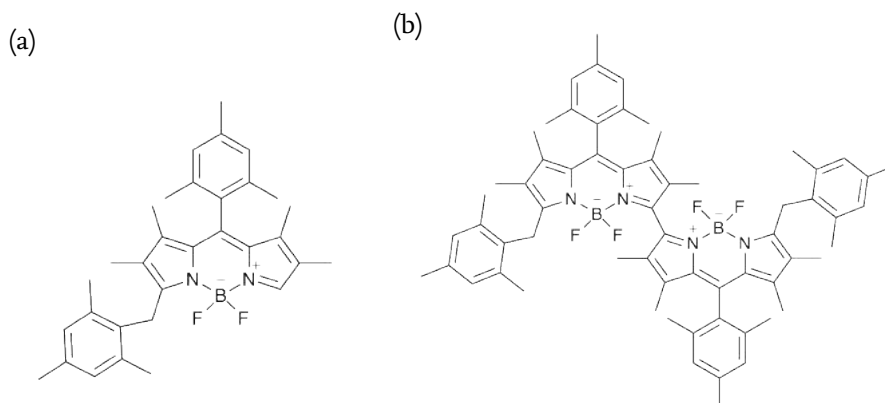


Abbildung 3.23.: (a) Strukturformel von BODIPY-2. (b) Strukturformel von BODIPY-3.

Um die mutmaßlichen Nebenreaktionen der Radikalkationenbildung aufzuklären und die reaktive Position zu identifizieren, wurde die vorhandene Menge BODIPY-2 im Durchflussreaktor oxidiert. Aufbau und Elektrolyseparameter sind in der Spalte *Oxidation* 3 der Tabelle 3.2 auf Seite 52 angegeben. Nach der Elektrolyse von BODIPY-2 wurde die Produktlösung säulenchromatographisch aufgearbeitet. Die Aufarbeitung des Produktgemisches der Elektrolyse von BODIPY-2 führte zu 5 Fraktionen, wovon eine das Edukt war. Die Strukturaufklärung mittels NMR und MS der übrigen Spezies führte allerdings in nicht zum Erfolg. Die Produktfraktionen waren stark mit dem Leitsalz Bu_4NPF_6 verunreinigt. Dieses ließ sich mit den gängigen Methoden (Säulenchromatographie, Ausschütteln) nicht abtrennen und verhinderte die Auswertung der Spektren.

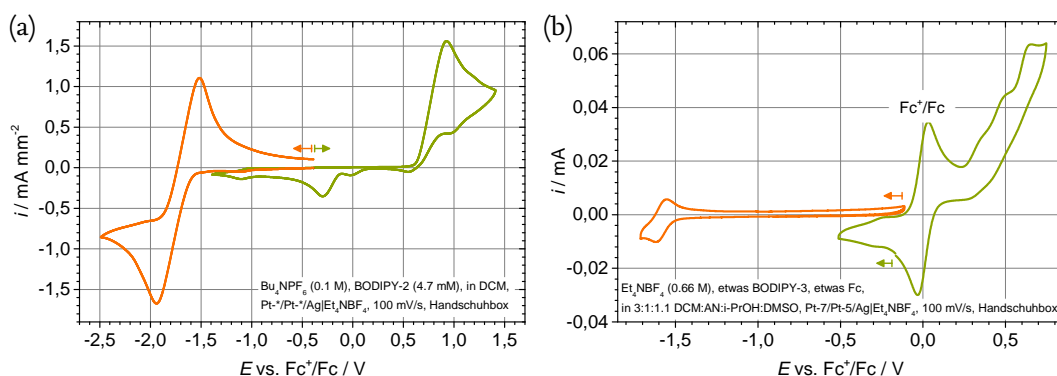


Abbildung 3.24: Cyclovoltammogramme der weiteren BODIPY-Derivate. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. AE/GE/RE = Pt-*/Pt/RE-AgBF₄. (a) ca. 4.7 mmol l^{-1} BODIPY-2 in 0.1 mol l^{-1} Bu₄NPF₆/DCM. (b) BODIPY-3 in 0.1 mol l^{-1} Bu₄NPF₆/3:1:1:1 DCM:AN:i-PrOH:DMSO. Die Reduktion (orange) und die Oxidation (grün) wurden jeweils in einem getrennten CV untersucht.

3.6. Weitere Redoxpaare

Die Versuche, eine BODIPY-basierte Redox-Flow-Batterie zu konstruieren zeigen eindrücklich, welche Schwierigkeiten damit verbunden sind, Elektrolysezellen, den Redoxelektrolyten, Elektroden und Membranen gleichzeitig zu entwickeln: Die Ursachen für fehlgeschlagene Lade-Entlade-Versuche ließen sich aufgrund der zahlreichen Wechselwirkungen (vgl. Abb. 1.3, S. 22) nur ungenügend eingrenzen. Aus diesem Grund wurde parallel zu den Untersuchungen an BODIPY eine zweite Strategie verfolgt: Die Konstruktion einer Flussbatterie Redoxspezies, deren chemische Reversibilität bei Redoxübergängen bereits beschrieben wurde. Auf diese Weise sollten insbesondere das Zelldesign und dazu passende (Ent-) Ladeströme untersucht werden können, ohne auf stabile BODIPY-Radikale angewiesen zu sein. Mit der Untersuchung von Triiodid wurde zusätzlich das Anliegen verfolgt, eine BODIPY-Iod-RFB zu betreiben. Denn wie im Kapitel 3.5 beschrieben, scheiterten die Lade-/Enladeversuche von BODIPY-1 am Katholyten. In dem Redoxpaar I₃⁻/I₂ wurde ein geeigneter Ersatz gefunden, der sich dadurch auszeichnet, dass die aktiven Spezies nur neutral oder negativ geladen sind. Damit hätte mit einer Kationenaustauschermembran als Separator eine BODIPY-Iod-Flussbatterie mit geringer Permeabilität konstruiert werden können. Als sich abzeichnete, dass die ausschließlich auf Iod basierende Redoxzelle interessante Eigenschaften aufweist, wurde dieses Anliegen verschoben und letztlich aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die alternativen Redoxspezies wurden jeweils im Rahmen von Forschungspraktika und Masterarbeiten untersucht, die vom Autor dieser Arbeit konzipiert und betreut wurden. In dieser Arbeit werden nur das Konzept und die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt, für Details sei auf die entsprechenden Protokolle verwiesen. Konkret wurden Anthrachinon (AQ), N,N,N,N-Tetramethylphenylendiamin (TMPD) und 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin (DMPZ) von Nina Harting [167, 182] sowie Triiodid von Mathias Piescheck [124, 183] untersucht. Die Kandidaten zeigen wie einige BODIPYromethene jeweils drei stabile Redoxstufen, eignen sich also prinzipiell für eine Ein-Spezies-Batterie, wenngleich mit geringeren Zellspannungen (Abb. 3.25).²⁰

²⁰Nina Harting untersuchte außerdem 2-Anthrachinonsulfonsäure, Tiron, Catechol und Phenazin. Die ersten beiden werden in dieser Arbeit nicht besprochen, weil sie sich auf wässrige RFBs beziehen, die anderen beiden finden keine

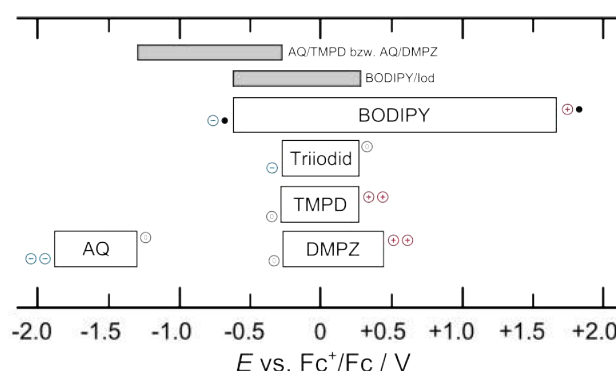


Abbildung 3.25.: Redoxpotentiale der untersuchten Redoxpaare. Die Kanten der weißen Kästen repräsentieren die Redoxpotentiale, die Fläche die maximale Zellspannung. Die grauen Kästen repräsentieren untersuchte oder geplante Paarungen für Zwei-Spezies-RFBs.

3.6.1. Anthrachinon, *N,N,N,N*-Tetramethylphenylendiamin und 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin

Konzept

Anthrachinon, *N,N,N,N*-Tetramethylphenylendiamin und 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin sind einfache organische Verbindungen. Sie können von der Neutralspezies ausgehend zum Radikalion und weiter zum Diion reduziert (AQ) beziehungsweise oxidiert werden (TMPD und DMPZ). Sie wurden ausgewählt, weil sie erstens laut Angaben in der Literatur in aprotischen Lösungsmitteln jeweils zwei reversible Ein-Elektronen-Übergänge durchlaufen, zweitens dem BODIPY darin ähneln, dass sie stabile Radikationen bilden und drittens vielfältig derivatisiert werden können. Damit ist jede dieser Verbindungen für sich genommen ein interessanter Kandidat für eine Ein-Spezies-RFB für Lehre und Forschung. Für eine kommerzielle Ausnutzung in symmetrischen Flussbatterien liegen die Redoxstufen zu nahe beieinander.

Anders als beim BODIPY ist bei AQ, TMPD und DMPZ die ungeladene Form nicht die mittlere der drei Redoxstufen, für die Herstellung des zur Neutralspezies komplementären Elektrolyten müsste daraus also zuerst das Diion gebildet werden. In Verbindung mit der Feststellung, dass die Bildung des Diions in den jeweiligen CVs bereits problematisch erschien, wurde auf die Untersuchung von Ein-Spezies-Flusszellen verzichtet. Stattdessen wurde jeweils die Bildung des einfach geladenen Radikalions hinsichtlich ihrer Ausnutzung in einer Flusszelle untersucht. Anfangs geschah dies, indem AQ als negativer Elektrolyt und TMPD als positiver Elektrolyt eingesetzt wurde. Später wurden Halbzellenaufbauten entwickelt, in denen nur jeweils eine der Spezies von Interesse elektrolysiert wurde, die Gegenseite war das Ferrocenium-Ion beziehungsweise elementares Eisen.

Elektrochemische Eigenschaften

In der Literatur werden AQ [184–186], TMPD [187–190] und DMPZ [189, 191, 192] als Modellverbindungen für je zwei sukzessive reversible Ein-Elektronen-Übergänge in aprotischen Lösungsmitteln beschrieben, entsprechende Cyclovoltammogramme sind publiziert. Die farblosen oder fast farblosen Neutralspezies werden erst zum intensiv rot (AQ^{•+}), blau (TMPD^{•+}) beziehungsweise

weitere Erwähnung, da sie sich in Acetonitril offensichtlich nicht reversibel reduzieren bzw. oxidieren ließen.

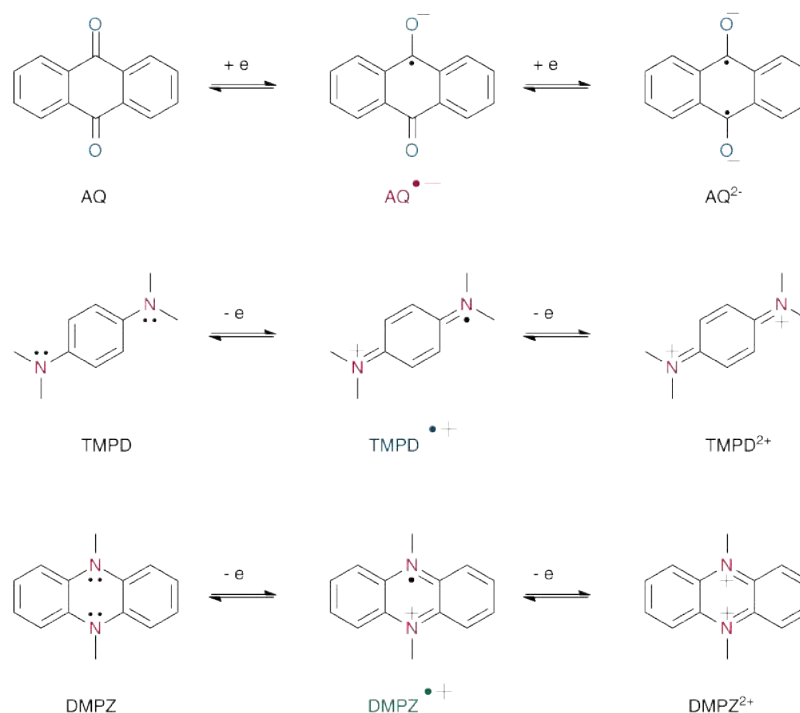


Abbildung 3.26.: Redoxreaktionen von AQ, TMPD und DMPZ in aprotischen Lösungsmitteln.

hungsweise grün (DMPZ^{•+}) gefärbten Radikalion und weiter zum Diion reduziert bzw. oxidiert (Abb. 3.26). Die Ladungen sind formal an den Heteroatomen zu finden, werden allerdings zusätzlich durch Delokalisierung in den π -Systemen stabilisiert. Die Dikationen von TMPD und DMPZ neigen zu Komproportionierung mit der neutralen Form [189, 190, 193]. Die Komproportionierung von AQ kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da ein Zwei-Elektronen-Prozess mit schneller Komproportionierung nur sehr schwierig von einem EE-Mechanismus abzugrenzen ist [190]. Disproportionierungen des Radikalions sind nach Kenntnis des Autors nicht beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclovoltammogramme Für alle elektrochemischen Experimente mit AQ, TMPD und DMPZ wurden je 5 mmol l^{-1} der jeweiligen Verbindung in einem 0.5 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ -Grundelektrolyten gelöst. Alle Untersuchungen wurden in einer Argon-Handschuhbox durchgeführt. Die drei untersuchten Verbindungen verhielten sich in den cyclovoltametrischen Untersuchungen annähernd wie in der Literatur angegeben. Es konnten jeweils zwei deutlich voneinander getrennte, chemisch reversible Redoxprozesse beobachtet werden (Abb. 3.27). In allen Fällen wird die Peakseparation mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit größer, der Ladungsdurchtritt ist demnach kinetisch gehemmt. In Tabelle 3.6 sind die ermittelten Formalpotentiale zusammengefasst, sie stimmen mit den Literaturangaben überein.

Auswertung der Peakströme Grundsätzlich ist bei der Interpretation von CV-Peakströmen Vorsicht geboten, da mit großen Unsicherheiten behaftete Grundstromkurven und unbekannte Durchtrittsfaktoren das Ergebnis verfälschen können. Um diese Situation zu verbessern, wurden in der zweiten Arbeit [167] die Ströme für die erste und die zweite Welle getrennt aufgenom-

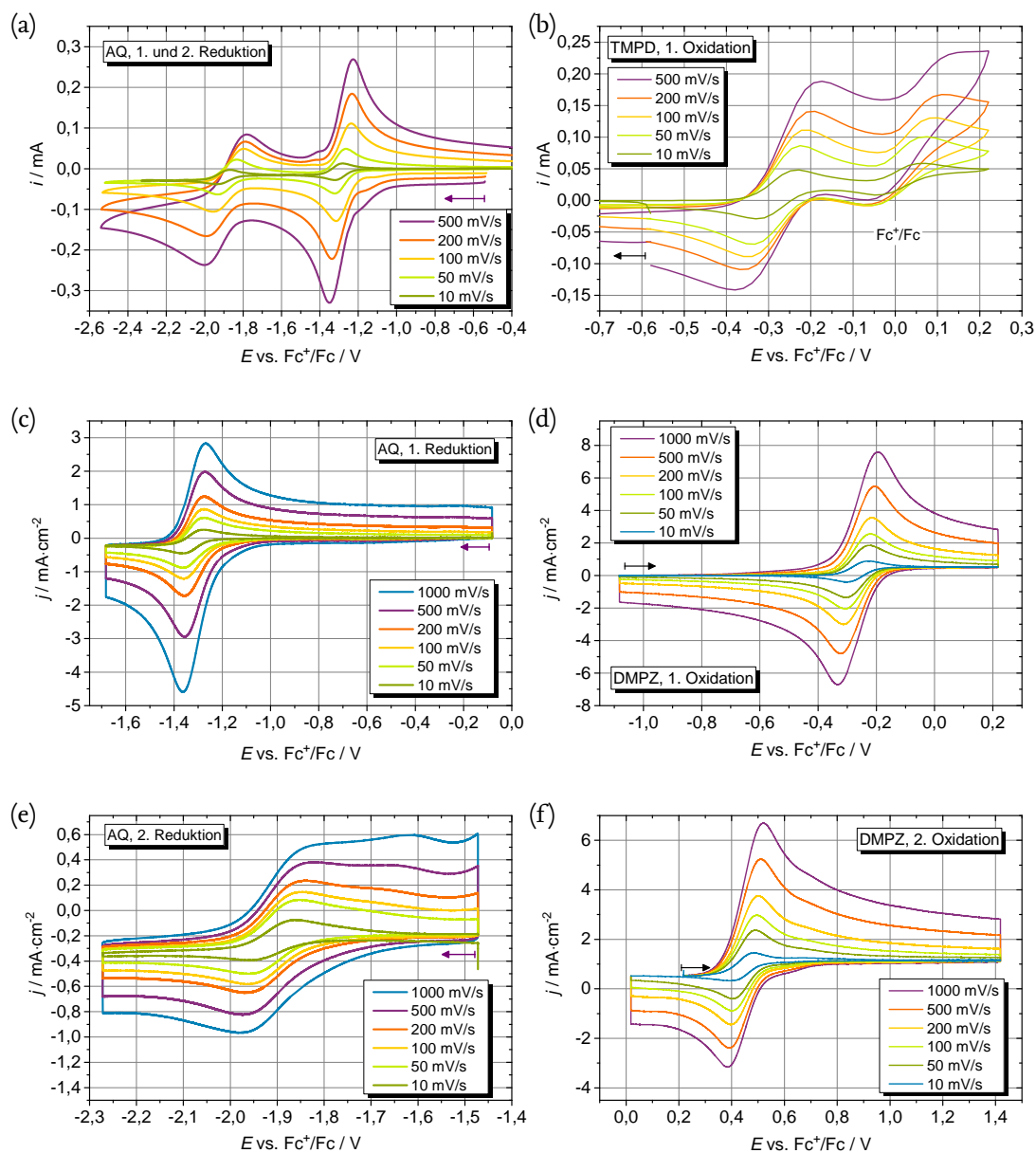


Abbildung 3.27: CVs von AQ, TMPD und DMPZ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. (a) AQ. AE: Graphit. GE: Pt. RE: RE-Ag. (b) TMPD. AE: Graphit. GE: Pt. RE: RE-Ag. Anm.: Für die 2. Oxidation wurde das Potentialfenster zu klein gewählt. (c,e) AQ. AE: Pt. GE: Pt. RE: RE-Pt. (d,f) DMPZ. AE: Pt. GE: Pt. RE: RE-Pt. Für alle Messungen wurden 5 mmol l⁻¹ der redoxaktiven Substanz gelöst in 0.5 mol l⁻¹ Et₄NBF₄/Acetonitril verwendet. Die Lösungen wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox angesetzt und dort vermessen. Im Falle von (a,b) enthielten die Messlösungen Ferrocen als internen Standard. Bei (c,d,e,f) wurde dieses später hinzugefügt und alle Kurven auf das so ermittelte Formalpotential normiert. Bei diesen Messungen wurde das Umkehrpotential 30 s lang gehalten, was eine deutlichere Grundstromkurve ergab, aber auch zu mehrdeutigen Ergebnissen führte (s. Absatz *Auswertung der Peakströme*). Die Daten für (a,b) stammen aus [182] und für (c,d,e,f) aus [167].

Tabelle 3.6.: Formalpotentiale von AQ, TMPD und DMPZ.

	$E^{0'}$ vs. .../ V				Literatur
	Fc^+/Fc	NHE ^c	$\text{Ag} \text{AgCl}^c$	SCE ^c	
AQ _{Red 1}	-1.28 ^a	-0.64	-0.84	-0.88	-1.325 vs. Fc^+/Fc [184]
AQ _{Red 2}	-1.88 ^a	-1.24	-1.44	-1.48	-1.925 vs. Fc^+/Fc [184]
AQ _{Red 1}	-1.32 ^b	-0.68	-0.88	-0.92	-1.325 vs. Fc^+/Fc [184]
AQ _{Red 2}	-1.91 ^b	-1.27	-1.47	-1.51	-1.925 vs. Fc^+/Fc [184]
TMPD _{Ox 1}	-0.28 ^a	0.36	0.16	0.12	-0.28 vs. Fc^+/Fc [194]
TMPD _{Ox 2}	0.28 ^a	0.92	0.72	0.68	0.72 vs. SCE [190]
DMPZ _{Ox 1}	-0.26 ^b	0.38	0.18	0.14	0.11 vs. SCE [191]
DMPZ _{Ox 2}	0.45 ^b	1.09	0.89	0.85	0.83 vs. SCE [191]

^a Messwert aus [182]. ^b Messwert aus [167]. ^c Für die Umrechnung der Potentialskalen wurde $E_{\text{NHE}} = E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} + 0.64 \text{ V}$, $E_{\text{SCE}} = E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} + 0.40 \text{ V}$ [195] und $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{sat'd}}} = E_{\text{NHE}} - 0.20 \text{ V}$ (also $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} + 0.44 \text{ V}$) [1] verwendet. Bei der Verwendung umgerechneter Formalpotentiale ist Vorsicht geboten.

men (Abb. 3.27c,d,e,f). Allerdings könnte dieses Verfahren auch dazu geführt haben, dass sich die im Hinlauf gebildete Spezies in der Nähe der Elektrode anreichert und $i_{\text{p,rück}}$ dementsprechend zu groß ausfällt. Der Effekt wäre umso größer, je höher die Vorschubgeschwindigkeit ist.²¹ Ein Hinweis darauf ist die Tatsache, dass bei der zweiten Reduktion von AQ $i_{\text{p,hin}}/i_{\text{p,rück}} < 1$ ist (Abb. 3.28a). Dagegen spricht wiederum, dass das Peakstromverhältnis mit v steigt, wohingegen eine Anreicherung umso besser erfasst würde, je kürzer die Messzeit ist, $i_{\text{p,hin}}/i_{\text{p,rück}}$ mit v also sinken müsste. In der Masterarbeit wurden diese möglichen Nachteile des Verfahrens des Potential-Haltens noch nicht bedacht [167], eine weitere Untersuchung erscheint angesichts der weiten Verbreitung von Auswertungen der Spitzenströme lohnenswert. Alternative Methoden zur Grundstromkorrektur finden sich zum Beispiel in [1, S. 240 f.].

Mit diesen Unsicherheiten im Blick werden die ermittelten Peakstromverläufe kurz diskutiert. Mit Ausnahme von TMPD, der Bildung des Anthrachinon-Radikalanions sowie der Reduktion des Dimethylphenazin-Dikations ergaben alle Auftragungen der Spitzenströme gegen \sqrt{v} jeweils annähernd lineare Verläufe (Symbole in Abb. 3.28). Gerade Verläufe sprechen für einen diffusionskontrollierten, elektrochemisch reversiblen Redoxprozess, bei der ersten Oxidation von DMPZ sind Hin- und Rücklauf darüber hinaus identisch, was gegen Nebenreaktionen spricht. Bei TMPD ist $i_{\text{p,hin}}/i_{\text{p,rück}}$ etwas größer als 1 und sinkt mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten, was ein Hinweis auf eine schwach ausgeprägte irreversible Nebenreaktion des TMPD^{•+} ist. Bei der ersten Welle von AQ sowie der zweiten von DMPZ wird $i_{\text{p,hin}}/i_{\text{p,rück}}$ mit v größer, was eher für elektrochemische Quasireversibilität als chemische Irreversibilität spricht. Die i_p -Verläufe haben teilweise unterschiedliche Steigungen, dies spiegeln die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies wider. Zusammengefasst deuten die Cyclovoltammogramme nicht auf gravierende Nebenreaktionen hin, wohl aber auf kinetisch

²¹Letztendlich läuft der Rücklauf dann auf die in Kapitel 3.3 beschriebene Elektrolyse-CV-Methode hinaus, nur bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

gehemmte Durchtrittsreaktionen, was in der Literatur bisher keine Erwähnung fand.

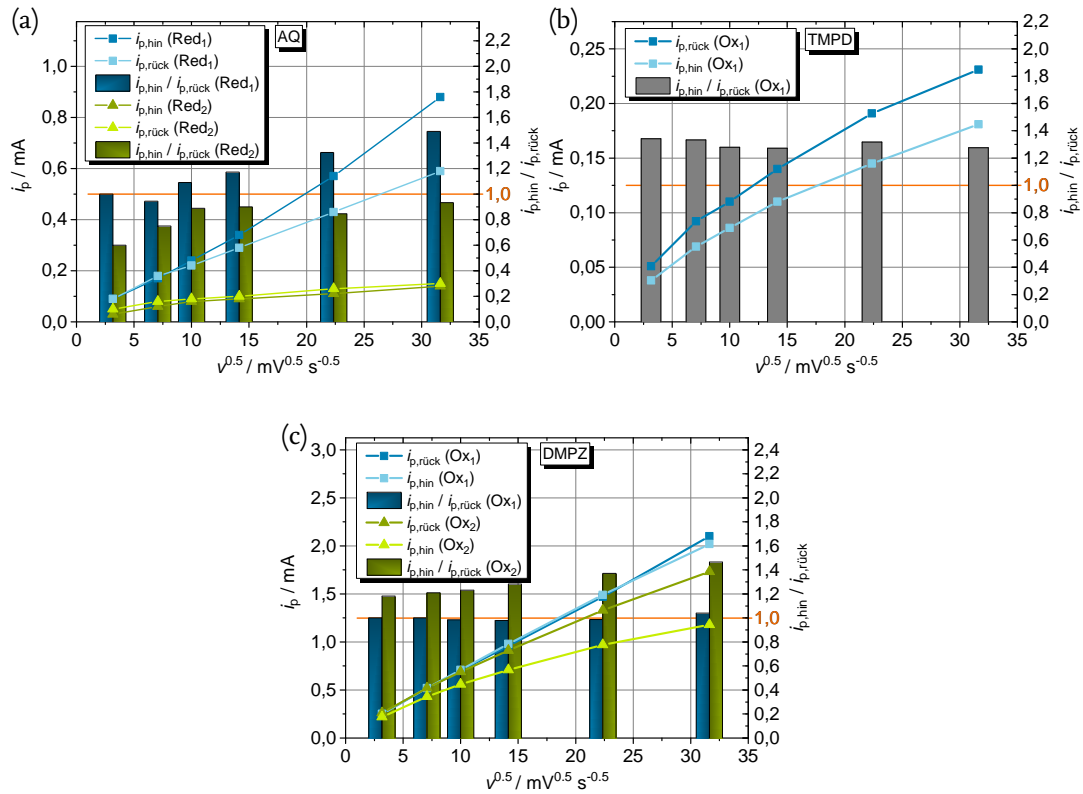


Abbildung 3.28.: Spitzenströme aus den CVs in Abbildung 3.27. (a) AQ. (b) TMPD. (c) DMPZ. Symbole repräsentieren absolute Ströme (linke Skala). Balken bilden das Reversibilitätskriterium $i_{p,hin}/i_{p,rück}$ ab, also das Verhältnis der Peakströme des Hin- und Rücklaufs (rechte Skala). Die Spitzenströme aus Abb. 3.27a wurden nicht ausgewertet. Die Daten für (b) stammen aus [182] und für (a,c) aus [167].

AQ-TMPD-Flusszelle In ihrem Forschungspraktikum [182] unternahm Nina Harting den Versuch, eine Flussbatterie mit je 5 mmol l^{-1} AQ als negativen und TMPD als positiven Elektrolyten zu betreiben. Grundelektrolyt war eine 0.5 mol l^{-1} Et_4NBF_4 -Lösung in Acetonitril. Die beiden Halbseiten der Durchflusszelle NC-1 wurden durch die CMI-Kationenaustauschermembran getrennt. Die Flussfelder aus dem Poly(propylen)-Graphit-Compounds PPG dienen als Elektroden (vgl. Kapitel 6). Als größte Herausforderung stellten sich die Aufgaben heraus, passende Lade- und Entladebedingungen zu schaffen und Nebenreaktionen zu vermeiden. Sobald der Elektrolyt in der Flusszelle einem Stromfluss ausgesetzt wurde, sei es durch ein Voltammogramm oder einen Lade- oder Entladeversuch, ergaben die in die Reservoirs zurückgepumpten Elektrolyte stark degenerierte CVs, welche nicht ausgewertet werden konnten. Die Elektrolysen schienen demnach Nebenreaktionen in erheblichem Umfang einzuschließen. Für die Ermittlung einer dem System angepasste Ladespannung beziehungsweise eines Ladestroms wurden zwei Strategien gewählt:

Zum Einen wurden an der gefüllten Flusszelle Cyclovoltammogramme aufgezeichnet, wie dies an BODIPY-1 bereits erfolgreich durchgeführt worden war (vgl. Abb. 3.8a, S. 55) Deren Interpretation war schwierig, denn der hohe Zellwiderstand verzerrte die CVs stark. Außerdem war

die Referenzelektrode gleichzeitig Gegenelektrode, damit stromdurchflossen und vermutlich nicht potentialstabil. Daher scheint diese Methode eher ungeeignet für die Ermittlung der Überspannungen zu sein. Eine einfache U - i -Kennlinie aufzuzeichnen wäre eventuell zielführender gewesen.

Zum Anderen wurde die charakteristische Färbung der Radikationen ausgenutzt. Im Durchflussbetrieb wurde die Zellspannung mit 5 mV s^{-1} erhöht. Bei 0.5 V Zellspannung wurde auf der AQ-Seite der charakteristische Farbumschlag von fast farblos nach dunkelrot beobachtet, bei 3.0 V ebenfalls auf der TMPD-Seite, von farblos nach dunkelblau. Bei weiterem Spannungsvorschub entfärbte sich die TMPD-Seite wieder. Das war ein deutliches Anzeichen dafür, dass das farblose Dianion gebildet wurde. Nach Ende des Experiments stellte sich die Blaufärbung wieder ein, ein deutliches Indiz für die Komproportionierung von TMPD^{2+} und TMPD zu $\text{TMPD}^{\bullet+}$. Bei dem Versuch, die Zelle wieder zu entladen, nahmen die Lösungen nicht ihre ursprünglichen, sondern bräunliche Färbungen ein, was auf unspezifische Zersetzungsprodukte hinweist.

Zusammengenommen konnte die AQ-TMPD-Flusszelle nicht erfolgreich betrieben werden. Die Bildung der Radikationen konnte zwar anhand ihrer charakteristischen Färbungen verfolgt werden, aber deren Auftreten korrelierte nicht mit Veränderungen in den Ladekurven. In den Reservoirs wurden zwar regelmäßig CVs aufgenommen, doch deren Informationsgehalt war gering, da ohne potentialstabile Referenzelektrode gemessen wurde und die Verläufe viele unspezifische Peaks aufwiesen.

Ladeversuche in der Halbzelle In Folge der fehlgeschlagenen Ladeversuche der AQ-TMPD-Flusszelle, wurde das Experiment in einigen Punkten verändert [167]:

1. Das TMPD wurde durch DMPZ als oxidierbare Spezies ersetzt, welches als Musterbeispiel für zwei sukzessive, vollständig reversible 1-Elektronen-Oxidationen in Acetonitril gilt [189, 191].
2. Anstelle der Durchflusszelle *NC-1* wurde die *PTFE-1* verwendet, bei der die Elektroden aus platinisiertem Titan bestehen. An diesen Elektroden wurden die saubereren CVs aufgenommen (s. Kapitel 6).²²
3. In den Reservoirs wurden die Referenzelektroden *RE-Ag* und *RE-Pt* durch die wesentlich potentialstabilere Variante *RE-AgBF₄* ersetzt.²³
4. Anstatt beide Redoxspezies von Interesse direkt kombiniert einzusetzen, wurden diese zunächst in Halbzellenaufbauten untersucht. Damit sollte der Aufbau weiter vereinfacht und insbesondere Kreuzkontamination verhindert werden, indem für AQ Kationenaustauscher-(CEMs) und für DMPZ Anionenaustauschermembranen (AEMs) verwendet wurden.

Um die Halbzellenuntersuchungen durchführen zu können, mussten geeignete Verbindungen gefunden werden, d.h. (a) eine oxidierbare Spezies, welche von CEMs zurückgehalten wird und (b) eine reduzierbare Spezies, die AEMs nicht permeiert. Im ersten Fall wurde mit Eisenfolie eine irreversibel oxidierbare Elektrode gefunden, die unter Oxidation im Grundelektrolyten

²²Zu den Durchflusszellen siehe Kapitel 2.3, S. 34.

²³Zu den Referenzelektroden siehe Kapitel 2.1, S. 29.

einen festen Niederschlag bildete. Als reduzierbare Spezies wurde das Ferrocenium-Ion ausgewählt.

AQ-Halbzelle Die AQ-Halbseite wurde mit einer Halbseite gepaart, die lediglich den Grundelektrolyten enthielt. Redoxaktive Substanz auf der positiven Seite war eine Eisenfolie, deren Oberfläche beim Ladevorgang verzehrt wurde, beziehungsweise sich dort ein Niederschlag bildete. Dabei handelte es sich vermutlich um Reaktion {3}, wobei der in Acetonitril schwerlösliche Komplex $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4^-]$ gebildet wird [166].



Beide Seiten trennte eine CMI-Kationenaustauschermembran. Der Zellwiderstand unter Stromfluss betrug $R = 11 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Ein an der gefüllten Flusszelle aufgenommenes Cyclovoltammogramm ergab zwei Reduktionspeaks bei -0.96 V und -1.82 V , die der 1. und 2. Reduktion des Anthrachinons zugeordnet wurden. Anhand dieser Information wurde potentiostatisch bei $\pm 1.8 \text{ V}$ teilweise Ge- bzw. Entladen. Beides erschien zumindest teilweise möglich (Abb. 3.29a), obwohl nicht geklärt wurde, welche Reduktion beim Entladevorgang in der positiven Halbzelle stattgefunden haben soll. Wahrscheinlich wurde der Grundelektrolyt zersetzt. Auf der AQ-Seite konnte anhand von Cyclovoltammogrammen der Ladevorgang qualitativ nachvollzogen werden (Abb. 3.29b).

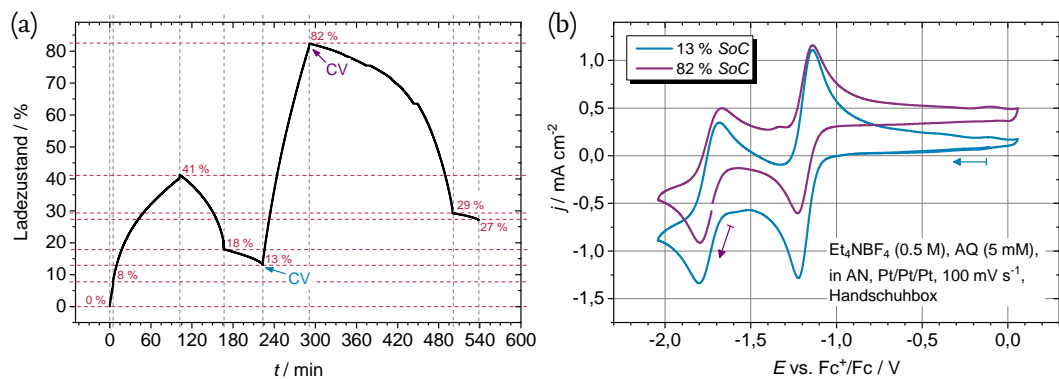


Abbildung 3.29.: (a) Zusammengesetzte Lade- und Entladekurven, die sukzessive an der AQ//Fe/Et₄NBF₄-Zelle aufgenommen wurden. (b) CVs aus dem AQ-Reservoir, aufgenommen bei den in (a) markierten Ladezuständen. Daten aus [167].

DMPZ-Halbzelle Als Redoxpartner der DMPZ-Oxidation wurde das Ferrocenium-Ion ausgewählt, da es als Kation die AEM nicht passieren sollte. Die Reaktionen sind:



Im ersten Ladeversuch trennte eine AHA-Membran beide Halbräume. Im Verlauf des Experiments kam es zu Volumenänderungen in beiden Halbzellen zugunsten des positiven Elektrolyten, außerdem tauchte in den CVs an dem DMPZ-Elektrolyten nach kurzer Zeit das für

Ferrocen typische Signal bei 0 V auf. Demnach hatten Fc oder Fc^+ die AHA-Membran passiert. Umgekehrt traten in CVs des Fc^+ -Elektrolyten schwache Signale auf, die zum DMPZ gehören könnten. Aufgrund der Kreuzkontamination und damit einhergehenden Veränderung der CVs konnte nicht eindeutig bestimmt werden, wie erfolgreich der Ladevorgang war. Nach dem Laden aufgenommene CVs wiesen die für DMPZ bzw. Fc^+ charakteristischen Signale sowie einige Nebenwellen auf. Die Lade- und Entladeschritte wurden jeweils potentiostatisch durchgeführt, mit Zellspannungen zwischen -0.5 V und 0.5 V , damit wurden Stromdichten von 0.006 bis 0.04 mA cm^{-2} erreicht.

Aufgrund der augenscheinlichen Kreuzkontamination wurde in den darauf folgenden zwei Ladeversuchen die dickere AMI-Membran verwendet. Dadurch erhöhte sich der Zellwiderstand von ca. $5.2\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ auf $9.0\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ bzw. über $14\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$, aber die Ferrocen-Permeation blieb aus. Allerdings wiesen die CVs nach diesen Ladeschritten anstelle des reversiblen $\text{DMPZ}^{*+}/\text{DMPZ}^{2+}$ -Signals mehrere sukzessive irreversible Oxidationen auf. Möglicherweise lag teilweise demethyliertes DMPZ vor. Die Demethylierungsreaktion von DMPZ wird in Acetonitril wurde bislang zwar nur in Gegenwart starker Nucleophile beobachtet [191], aber das zuvor selbst synthetisierte DMPZ erwies sich als von Ansatz zu Ansatz unterschiedlich stabil, sodass entsprechende Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden konnten.

Fazit Der Ansatz, die Redoxspezies in Halbzellen zu untersuchen hat sich bei AQ bewährt, die Zelle konnte teilweise ge- und entladen werden. Die vielversprechenden Versuche mit AQ wurden lediglich aus Zeitgründen nicht fortgeführt. Im Falle von DMPZ hingegen bereitete die Kreuzkontamination durch Ferrocen(ium) Probleme. Darüber hinaus verhielt sich DMPZ nicht so chemisch reversibel, wie es die CVs erwarten ließen. Für die Bestimmung der Ladespannung wurden Cyclovoltammogramme in der Flusszelle durchgeführt. Diese Methode führte lediglich im Fall von AQ (und BODIPY-1) zum Erfolg und sollte überdacht werden. Alle Lade- und Entladeversuche wurden in Durchflusszellen durchgeführt. Deren Handhabung blieb trotz zahlreicher praktischer Verbesserungen umständlich. Außerdem ist es möglich, dass sich durch ungleiche Pumpraten Druckunterschiede zwischen den beiden Halbzellen aufbauten, und diese unerwünschten Permeation durch die Membran befördern. Deshalb wurde für die letzte untersuchte Redoxspezies, Triiodid, ein einfacher Batch-Aufbau gewählt. Ausgangspunkt des Forschungspraktikums von Nina Harting war hingegen gerade, an einer bestimmten Elektrolysezelle elektrochemische Experimente zu etablieren. Mittlerweile wurden neue nicht-wässrige Redoxelektrolyte erfolgreich zyklisiert, sodass die Auswahl sich nicht mehr auf publizierte Cyclovoltammogramme allein stützen muss. Ein Beispiel dafür ist das günstige Disperse Blue 134, welches interessanterweise die Struktur motive von AQ und TMPD in sich vereint [90].²⁴

3.6.2. Triiodid

Konzept

Iodid-Ionen können reversibel zu Iod oxidiert werden. In aprotischen Lösungsmitteln verläuft diese Reaktion zweistufig, über das stabile Triiodid-Ion. Aus diesem Grund eignet sich das System $\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{I}_2$ als Redoxspezies für eine Ein-Spezies-Flussbatterie. Da alle beteiligten Spezies als Element vorliegen, ist die elektrochemische Zersetzung der redoxaktiven Spezies ausgeschlossen.

²⁴25.20 €/5 g, Sigma-Aldrich, Preisprüfung am 28.10.2016. Strukturformel auf Seite 27.

sen, gleichzeitig ist eine Derivatisierung damit ausgeschlossen. Optimierungen hinsichtlich Redoxpotentiale und Löslichkeit können daher ausschließlich durch die Wahl des Grundelektrolyten vorgenommen werden, was die Möglichkeiten stark begrenzt.

Elektrochemische Eigenschaften

Obwohl zwei definierte Redoxprozesse auszumachen sind, findet bei der sukzessiven Oxidation von Iodid zu Iod nur eine elementare Reaktion statt, nämlich die Bildung von Iod aus zwei Iodid-Ionen:



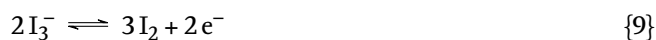
Dieses elektrochemische Gleichgewicht wird allerdings durch die homogene Komproportionierung



erheblich gestört [196, 197]. Konkret wirkt sich diese nachgelagerte Reaktion wie folgt aus: An der nachgelagerten Reaktion sind alle Produkte beteiligt, aber nur ein Teil der Edukte. Dementsprechend verschiebt Reaktion {7} das elektrochemische Potential zu negativeren Werten, Reaktion {6} läuft leichter ab. Die voltammetrisch zugängliche Nettoreaktion lautet:



Elementares Iod wird erst bei sehr viel höheren Potentialen oder sehr geringen Iodidkonzentrationen gebildet, nämlich dann, wenn die Hinreaktion von {6} schneller verläuft als diejenige von {7} [198]. Die zugehörige Nettoreaktion lautet:



Zusammengefasst handelt es sich um eine Zwei-Elektronen-Oxidation (E2), deren zwischenlagerte Komproportionierung des Produkts zu zwei klar abzugrenzenden Prozessen ($E_q C_r$ und $C_r E_q$) führt. Die geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion ist in beiden Fällen dieselbe: die Bindungsknüpfung zwischen einem an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Iod-Atom und einem freien Iodid-Ion, wie der in Abbildung 3.30 abgebildete Reaktionsmechanismus verdeutlicht [199, 200].

Die Halbstufenpotentiale von {8} und {9} sind messtechnisch leicht zugänglich. Aufgrund der Äquivalenz mit {6} und {7} lassen sich daraus die Gleichgewichtskonstante K der Komproportionierungsreaktion sowie das Halbstufenpotential zu {6} berechnen [203]:

$$\ln K = \frac{2F}{3RT} [E_{1/2}(\text{I}_3^-/\text{I}_2) - E_{1/2}(\text{I}^-/\text{I}_3^-)] + \ln \left(\frac{4\sqrt{\text{I}_2}}{3\sqrt{D_{\text{I}_3^-} c_0(\text{I}^-)}} \right) \quad (3.25)$$

$$E_{1/2}(\text{I}^-/\text{I}_2) = \frac{2E_{1/2}(\text{I}^-/\text{I}_3^-) + E_{1/2}(\text{I}_3^-/\text{I}_2)}{3} \quad (3.26)$$

Der hintere Term von (3.25) folgt aus der nicht-Äquivalenz von Formalpotential und Halbstufenpotential bei elektrochemischen Reaktionen mit stöchiometrischen Verhältnissen abwei-

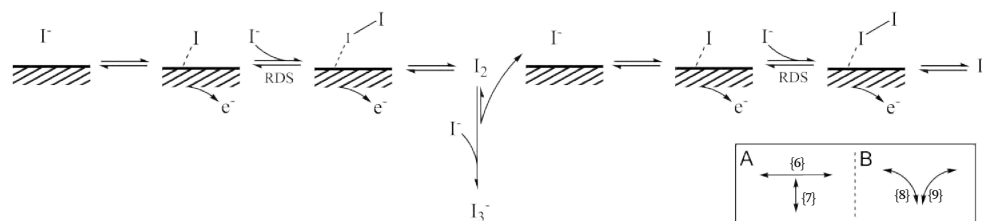


Abbildung 3.30.: Mechanismus der Iodid-Oxidation in aprotischen Lösungsmitteln, der von Dané et al. [201] und Macagno et al. [200] unabhängig voneinander vorgeschlagen und später von anderen [202] bestätigt wurde. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rate determining step*, RDS) ist die reduktive Bindungsknüpfung zwischen einem adsorbierten Iod-Atom und einem Iodid-Ion. Ein- bzw. abgehende Teilchen wurden der Übersichtlichkeit halber nur in Richtung der Oxidation gezeichnet. Das Schema im Kasten verdeutlicht die beiden Lesarten des Mechanismus (A und B), die Nummerierung bezieht sich auf die Reaktionsgleichungen im Text.

chend von 1. Für die Herleitung sei auf Bentley et al. [203] sowie die Masterarbeit von Mathias Piescheck verwiesen [124]. Gleichung (3.25) zufolge bestimmt K die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilreaktionen {8} und {9}, und damit die Zellspannung einer $\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{I}_2$ -Redox-Flow-Batterie. Die Größe von K hängt davon ab, wie stark die beteiligten Spezies mit dem Lösungsmittel wechselwirken. Lösungsmittel mit schwachen Donor- und Akzeptoreigenschaften stabilisieren I_3^- und erhöhen damit die erreichbare Zellspannung [203]. Dazu gehören Acetonitril ($\log K = 6.7$ bis 7.3 l mol^{-1}) und einige ionische Flüssigkeiten ($\log K = 4.7$ bis 7.8 l mol^{-1}) [196, 197, 203, 204].

Ergebnisse und Diskussion

Alle Messungen an dem Iodid-Triiodid-Iodid-System wurden in offenen Gefäßen unter dem Abzug durchgeführt. Die in Abbildung 3.31a gezeigten CVs zeigen quasireversible Verläufe. Alle drei Spezies sind demnach gegenüber Luftsauerstoff und Wasser unempfindlich.

In der Elektrolysezelle *Batch-1* wurden Lade-Entlade-Versuche mit Stromdichten zwischen 0.033 mA cm^{-2} und 0.33 mA cm^{-2} durchgeführt, ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.31b gezeigt. Der ebenmäßige Verlauf deutet auf wenige Verluste hin. Nach den ersten 6 Zyklen lag die Spannungseffizienz bei 69.7 %, die Stromeffizienz bei 90.8 % und die Energieeffizienz bei 63.3 % (Abb. 3.31c). Die Spannungseffizienz wird vor allem durch den Widerstand der verwendeten Membran (CMI, Membranes International, konditioniert wie in Kapitel 5 beschrieben) geschmälert, der etwa $5800 \Omega \text{ cm}^2$ betrug. Die Permeabilität der Membran betrug $3.520 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ für I_2 , $2.740 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ für I_3^- und $2.733 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ für I^- , sie passieren die CMI-Membran also etwa 10mal so leicht wie BODIPY-1 (vgl. Kapitel 5). Die Verluste bei der Stromeffizienz gehen wahrscheinlich weniger auf den Membrandurchtritt redoxaktiver Spezies zurück, als auf Elektrolytverlust. Mit der Zeit stieg Elektrolyt aufgrund von Kapillarkräften in dem schmalen Spalt zwischen Membranrahmen und PTFE-Kammer auf und stand nicht mehr für die Zyklisierung zur Verfügung.

Die Auswertung der Lade-Entlade-Kurven beförderte zwei interessante Eigenschaften von Redox-Flow-Batterien mit nicht-stöchiometrischen Elektrolyten zutage. „Nicht-stöchiometrisch“ bezeichnet den Umstand, dass die stöchiometrischen Faktoren der Nettoreaktion ungleich sind. Das hat erstens zur Folge, dass die Zellspannung nicht bloß von den Redoxpotentialen und dem Ladungszustand (*state of charge*, SoC) abhängt, sondern zusätzlich von der

Konzentration (Abb. 3.31d). Bei 1:1-Redoxelektrolyten gilt außerdem, dass die Zellspannung genau dann der Formalpotentialdifferenz entspricht, wenn sich je die Hälfte des Anolyten und des Katholyten im geladenen beziehungsweise im ungeladenen Zustand befinden, der SoC also 50 % ist. Der konzentrationsabhängige Term der Nernst-Gleichung (S. 41) ist dann Null. Im Fall der $\Gamma^-/I_3^-/I_2$ -Redox-Flow-Batterie wird dieser Fall bei einem Ladungszustand von $SoC = 1/\phi \approx 0.618$ erreicht, wobei ϕ die Goldene Zahl ist. Dieser Fall wurde „Goldene Stöchiometrie“ genannt. Er tritt immer dann ein, wenn in der Nettoreaktion die Summe der stöchiometrischen Faktoren der Edukte doppelt so groß ist wie die Summe der stöchiometrischen Faktoren der Produkte [124, 183].

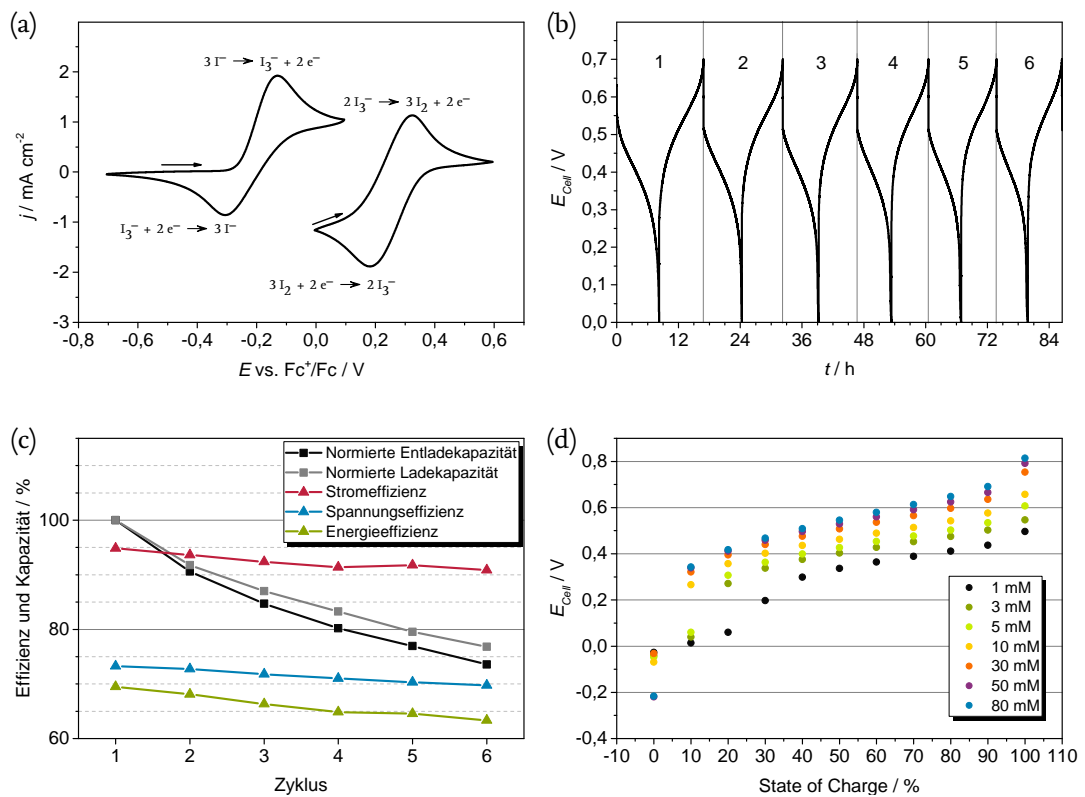


Abbildung 3.31.: (a) CVs von I^- und I_2 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} . (b) Lade-/Entlade-Verhalten bei Lade-/Entlade-Stromdichten von $33 \mu\text{A cm}^{-2}$. (c) Verlauf der Kapazitäten und Effizienzen über die ersten 6 Zyklen. (d) Offenzellspannungen bei verschiedenen Konzentrationen und Ladungszuständen, welche die Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung verdeutlichen. Für alle Messungen wurden 10 mmol l^{-1} der redoxaktiven Substanz gelöst in 0.1 mol l^{-1} $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ verwendet. Arbeits- und Gegenelektroden waren aus Platin, als Referenzelektrode kam eine potentialstabile $\text{AgI}|I^-$ (Gel-)Elektrode zum Einsatz. Die Abbildungen stammen aus [124].

3.7. Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungen an den Redoxspezies ergaben, dass sich BODIPY-1 nicht für den Einsatz in einer Redox-Flow-Batterie eignet, obwohl die Voruntersuchungen und zahlreichen CVs

von BODIPYs darauf hindeuten.²⁵ Auch BODIPY-2 und das Dimer BODIPY-3 sind keine geeigneten Kandidaten. Eine nach Abschluss der experimentellen Arbeiten veröffentlichte Publikation von Winsberg et al. legt allerdings nahe, dass ein Wechsel des Lösungsmittels und der Elektroden zum Ziel führen könnten [91]. Drei organische Verbindungen wurden auf ihre Eignung als (-)-Elektrolyt (Anthrachinon) beziehungsweise (+)-Elektrolyt (N,N,N,N-Tetramethylphenylendiamin und 5,10-Dihydro-5,10-Dimethylphenazin) untersucht, obwohl alle drei sich prinzipiell auch für Ein-Spezies-Flussbatterien eignen. Die Lade- Entladeversuche mit AQ waren vielversprechend. Von den beiden untersuchten Katholyten erwies sich DMPZ als geeigneter, allerdings war dessen elektrochemische Synthese aufwändiger als erwartet. Andere Forschungsgruppen verfolgten zwischenzeitlich ebenfalls den Ansatz, sich auf das leichter zu stabilisierende Produkt der ersten Reduktion bzw. Oxidation zu konzentrieren und führten diesen weiter, indem sie die reduzierbare und oxidierbare Einheit in jeweils einer Verbindung vereinten. Auf diese Weise konnten mit Verbindungen, welche die Anthrachinon- und Phenylendiamin-Motive vereint [90], beziehungsweise TEMPO und Phenazin verbinden [83], jeweils organische Ein-Spezies-RFBs betrieben werden. Basierend auf Triiodid konnte in dieser Arbeit ebenfalls erfolgreich eine Ein-Spezies-Redox-Flow-Batterie betrieben werden [183]. Doch die Tatsache, dass Triiodid als elementare Spezies nicht derivatisiert werden kann, verbunden mit beschränkten Zellspannungen und Löslichkeiten, schränken deren Anwendungspotential ein.

Ein wesentlicher Teil dieses Kapitels beschäftigte sich mit Nebenreaktionen und deren Identifikation. Festzuhalten bleibt, dass Nebenreaktionen in der Erforschung elektrochemischer Energiespeicher auf Basis (teil-)organischer Verbindungen immer eine Rolle spielen werden. Da sich selbst die als „reversibel“ beschriebenen AQ, TMPD und DMPZ im i_p - \sqrt{v} -Diagramm als Verbindungen mit quasireversiblen Verhalten erwiesen haben, ist davon auszugehen, dass sich der Großteil der Suche nach Verbindungen für metallfreie Stromspeicher-Moleküle auf den quasireversiblen Fall beziehen wird. Damit verliert die Leitfrage „Verläuft die Reaktion reversibel?“ an Einfluss. Relevanter ist die Frage, ob die allgegenwärtigen Abweichungen vom reversiblen Fall auf chemische oder elektrochemische Irreversibilität zurückzuführen sind. Die klassischen Reversibilitätskriterien verlieren dadurch nicht zwangsläufig an Bedeutung, müssen aber differenzierter und stärker im Zusammenhang gesehen werden. Die Auftragungen von $i_{p,hin}$, $i_{p,rück}$ und $i_{p,hin}/i_{p,rück}$ und deren gemeinsamer Diskussion sind Schritte in diese Richtung (Abb. 3.10g, S. 57 und Abb. 3.28, S. 79). Die Verläufe dieser Auftragung für verschiedene Mechanismen zu simulieren und zu diskutieren wäre eine sinnvolle Erweiterung dazu. Eine zweite methodische Herausforderung besteht darin, die Ergebnisse analytischer Methoden, in denen nur ein kleiner Teil der Probe in einem kurzen Zeitfenster beobachtet wird, besser auf die vollständige Elektrolyse und Langzeitspeicherung zu übertragen. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit die selten angewendete Elektrolyse-Cyclovoltammetrie erprobt, deren Aktualität ein unabhängig davon erschienener Artikel unterstreicht [164]. Mit Hilfe von Elektrolyse-CVs konnte die Hydrolyseempfindlichkeit des Radikalanions von BODIPY-1 nachgewiesen werden, aber im Falle der Oxidation waren E-CV und Bulk-Elektrolyse nur qualitativ vergleichbar, hier besteht noch Forschungsbedarf (Abb. 3.20a und 3.21). Wenn die Frage nach der chemischen Reversibilität in den Fokus der Suche nach geeigneten Redoxspezies rückt, spielt die Reaktionskinetik erst dann eine Rolle, wenn die chemische Reversibilität nachgewiesen ist. Unter diesem Blickwinkel wären Koutecký-Levich- und Tafel-Analysen idealerweise an einem anderen, oxi-

²⁵Carino et al. beschreiben ähnliches für 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-dimethoxy-1,1,4,4-tetramethylnaphthalin [25].

dationsstabileren, Derivat als BODIPY-1 durchgeführt worden. Die MATLAB-Skripte, welche für deren Automatisierung geschrieben wurden, erleichtern diese Analyse allerdings soweit, dass der Mehraufwand gering ist. Ohnehin besteht eine Stärke elektrochemischer Analytik darin, dass mit dem Dreielektrodenaufbau eine Reihe verschiedener Experimente zugänglich sind, in dieser Arbeit zum Beispiel CV, LSV, Koutecký-Levich-Analyse und Potentialsprungmethode. Eindeutige Informationen über die chemische Struktur liefern allerdings nur spektroskopische und spektrometrische Methoden. Zu diesem Zweck wurde BODIPY-1 erfolgreich elektrolysiert, die Produkte getrennt und identifiziert. Dieser Ansatz ist neu in der Untersuchung von RFB-Elektrolyten, hat aber auch Schwächen: Erstens sind für die NMR-Spektroskopie große Substanzmengen nötig, in diesem Fall etwa 50 mg. Zweitens konnte in einem Folgeversuch BODIPY-2 nicht vom Leitsalz, Bu_4NPF_6 , getrennt werden. Drittens beschränkt die Abtrennung des Lösungsmittels die Auswahl desselben auf solche mit niedrigen Siedepunkten (Kapitel 4). Diese Erwägung führte im konkreten Fall dazu, Alkylcarbonate nicht in die Untersuchung einzubeziehen, obwohl diese das BODIPY-Radikalkation möglicherweise besser stabilisieren [91]. Hochsiedende Lösungsmittel sind zudem meistens sicherer, weniger anfällig für ungewolltes Entweichen und damit aus Anwendungssicht vorteilhaft. Alternativ zur Aufarbeitung der Produktgemische könnten Methoden angewendet werden, in denen Lösungsmittel, Leitsalz und/oder weitere Produkte die Identifikation nicht verhindern. Für die Ermittlung des Ladungszustands einer Redox-Flow-Batterie wurden beispielsweise UV-Vis-Spektroskopie [205], Infrarot-Spektroskopie (IR) [206], Fourier-Transformation-IR (FTIR) [89], Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) [119] und Ultraschall [207] eingesetzt, die chemische Stabilität der Redoxspezies wurde mit UV-Vis-Spektroskopie [85, 208], ESR [24, 208], NMR [208] und Subtraktiv normalisierter in situ FTIR (SNIFTIRS) [25] ermittelt. Die Rolle des Leitsalzes bei der Stabilisierung der redoxaktiven Spezies fand in dieser Arbeit keine Beachtung, kann aber in einigen Fällen ausschlaggebend sein [24–27].

Zusammenfassend lassen sich zwei Strategien für das Verständnis von Nebenreaktionen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ausmachen. In dieser Arbeit wurden einige wenige Redoxspezies intensiv untersucht, BODIPY-1 im Rückblick zu intensiv, gemessen am Erkenntnisgewinn. Demgegenüber steht die Möglichkeit, viele verschiedene Derivate oberflächlich zu untersuchen und, gestützt durch Berechnungen, stabile Verbindungen zu identifizieren. Das setzt allerdings den Zugang zu einer großen Anzahl Derivate mit systematischer Permutation der Substituenten voraus. In den meisten Fällen wird der Mittelweg am Schnellsten zum Ziel führen: An einer größeren Anzahl Derivate grundlegende elektrochemische Untersuchungen durch führen und zügig spektroskopische Methoden hinzuziehen, um die Frage nach der Ursache von Nebenreaktionen zu klären. Eine dritte, vielversprechende Strategie zielt darauf ab, chemische Stabilität von Redoxelektrolyten zu berechnen [70, 71].

Strategien für die zukünftige Suche nach Redoxspezies werden im abschließenden Fazit nochmals aufgegriffen (S. 125).

4 Lösungsmittel und Materialverträglichkeit

Anforderungen Dieses Kapitel skizziert die systematische Suche nach einem oder mehreren Lösungsmitteln für einen speziellen Fall: Gesucht sind Lösungsmittel, die sich für den Betrieb einer BODIPY-basierten Flussbatterie mit anschließender Trennung und Identifizierung der Nebenprodukte eignen. Für diesen Zweck soll das Lösungsmittel...

- ... das entsprechende BODIPY lösen.
- ... die Dichtungen der verwendeten Durchflusszelle *PTFE-3* nicht angreifen.
- ... das Leitsalz Et_4NBF_4 soweit lösen, dass eine praktikable elektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Das in vielen Fällen besser lösliche Bu_4NPF_6 konnte in einem Fall nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden, sodass die Strukturaufklärung mittels MS und NMR verwehrt blieb (vgl. S. 73 f.).
- ... einen Siedepunkt (T_b) unter 100°C haben, um es destillativ von den eventuell wärmeempfindlichen Produkten trennen zu können.

Darüber hinaus wurden Umweltverträglichkeit und Toxizität als nachrangige Kriterien einbezogen.

Stand der Forschung Einen übersichtlichen Vergleich möglicher nicht-wässriger Lösungsmittel für Redox-Flow-Batterien bietet der Perspektivartikel von Gong et al. [19]. Die meisten konzeptuellen Flussbatterien wurden mit Acetonitril betrieben. Dessen Verträglichkeit mit konkreten Zellbaumaterialien wurde in der Masterarbeit des Autors untersucht [125].

Mit Lösungsmittelgemischen sind deutliche Steigerungen der Löslichkeit gegenüber reinen Lösungsmitteln möglich [209]. Für die nicht-wässrige Vanadiumacetylacetonat-RFB wurde ein nützliches Protokoll für die Suche von Alternativen zu Acetonitril entwickelt [20, 210]. Die Masterarbeiten von Mewes und Heiland behandelten den Einfluss des Lösungsmittels auf BODIPY-CVs [168]. Davon abgesehen wurden BODIPY-Derivate fast ausschließlich in Acetonitril und Dichlormethan elektrochemisch untersucht. In einer wichtigen Ausnahme wurden zwei Polymere mit BODIPY-Seitenketten, gelöst in Propylencarbonat, erfolgreich in einer Batch-Redox-Zelle eingesetzt [91].

Auswahl Die oben genannten Anforderungen führen in den meisten Fällen zu einem Gegensatz: Die elektrochemisch stabilen und gut ionenleitenden polar-aprotischen Lösungsmittel weisen meistens hohe Siedepunkte auf, wodurch eine Fraktionierung der Produkte unmöglich wird. Das trifft zum Beispiel auf Nitromethan, γ -Valerolacton, Methoxyacetonitril, γ -Butyrolacton, Trimethylphosphat, Propylencarbonat, 1,2-Butylencarbonat und 3-Methoxypropioni-

tril zu [19]. Eine Ausnahme bildet Acetonitril ($T_b = 82\text{ }^\circ\text{C}$), welches allerdings nicht alle untersuchten BODIPY-Derivate solvatisiert.

Für einen Überblick, welche Lösungsmittel unter den gegebenen Bedingungen praktisch eingesetzt werden können, wurden gängige 14 Lösungsmittel systematisch untersucht. Um Aufwand zu sparen, wurden für Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen nur diejenigen herangezogen, die nach den Materialverträglichkeitsmessungen nicht schon ausgeschieden waren. Bei Kriterien mit Ermessensspielraum wurden die Lösungsmittel nach einem Schulnotensystem (1–6) bewertet.

4.1. Materialien und Methoden

Im Rahmen der Untersuchung wurden die 14 Lösungsmittel Acetonitril (AN, technisch), Benzonitril (BN, $\geq 98\%$, Fluka), Dichlormethan (DCM, technisch), Diethylcarbonat (DEC, wasserfrei, 99% , Aldrich), Diethylether (DE, 100% , VWR), Dimethoxyethan (DME, $> 99\%$, Roth), *N,N*-Dimethylformamid (DMF, 99% , Sigma-Aldrich), Dimethylsulfoxid (DMSO, $> 99.5\%$, Roth), Ethylacetat (EA, HPLC grade, sds, Cedex, France), 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE, $\geq 99\%$, Roth), 2-Propanol (*i*-PrOH, technisch), Propylencarbonat (PC, 99.7% , Sigma-Aldrich), Tetrahydrofuran (THF, 99.9% , VWR) und Toluol (TO, $>99.5\%$, VWR) verwendet. Die Wechselwirkung mit drei gängigen und als „Chemikalienbeständig“ deklarierten Dichtungsmaterialien wurde geprüft, indem eine kleine Probe des Materials gewogen und für 165 h in dem Lösungsmittel eingelegt wurde. Anschließend wurden Massenveränderung der Probe und Verfärbungen des Lösungsmittel erfasst und in einem Schulnotensystem klassifiziert. In die Untersuchung wurden Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM, aus dem Baumarkt, Hersteller unbekannt), Butylkautschuk (IIR, IIR-1 von Hagemann Systems und IIR-2 von Hendricks) sowie Fluorkautschuk (FKM, Eriks) einbezogen.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde eine $0.1\text{ mol/l Et}_4\text{NBF}_4$ -Lösung mit dem entsprechenden Lösungsmittel angesetzt und die auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ normierte Leitfähigkeit mit einem Konduktometer (TetraCon 325, WTW) gemessen. Siedepunkte, Zersetzungspotentiale sowie umwelt- und gesundheitliche Auswirkungen wurden der Literatur entnommen. Zusätzlich wurde anhand der Sicherheitsdatenblätter der jeweiligen Hersteller das Risiko einer Gesundheitsgefährdung beim Umgang mit größeren Mengen der Stoffe abgeschätzt und dieses Risiko in einem Schulnotensystem (1–6) subjektiv abgebildet.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1 (S. 91) fasst die Ergebnisse der Lösungsmittelstudie zusammen. Die meisten untersuchten Lösungsmittel greifen die Dichtungsmaterialien zu stark an, um sie in der Flusszelle PTFE-3 einsetzen zu können. Ausnahmen bilden Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Propylencarbonat und Isopropanol in Bezug auf EPDM und IIR sowie Dichlormethan in Verbindung mit FKM. Letzteres hat allerdings die Nachteile, dass FKM-Dichtungen von Hand zugeschnitten werden müssen und DCM die Referenzelektroden angreift.¹

Hinsichtlich Siedepunkt und Leitfähigkeit ist Acetonitril das Lösungsmittel der Wahl, allerdings ist es zu polar um viele BODIPY-Spezies zu lösen. Propylencarbonat und Dimethylformamid wirken in diesen Fällen wahrscheinlich nicht unterstützend. Eine unreaktive Alter-

¹An der TU Braunschweig können halogenfreie Dichtmatten in der Modellbauwerkstatt schnell und günstig mit dem Laser zugeschnitten werden.

native dazu wäre DMSO, dies kann aufgrund des hohen Siedepunkts allerdings nicht von den Elektrolyseprodukten abgetrennt werden und erschwert damit voraussichtlich deren Identifikation. Zusammengefasst sollte auf Acetonitril in Verbindung mit EPDM-Dichtungen zurückgegriffen werden, wo dies möglich ist. Solche BODIPY-Derivate, die schlecht von AN solvatisiert werden, könnten eventuell in einer kleinen Menge *i*-PrOH oder DMSO gelöst und dann mit der Acetonitril-Leitsalz-Lösung gemischt werden, um eine hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Alternativ könnte darauf abgezielt werden, eine Zelle zu entwickeln, die mit O-Ringen anstelle von Flachdichtungen abgedichtet wird. Diese können aus extrem widerstandsfähigen perfluoriertem Kautschuk (FFKM) hergestellt werden, sodass die Materialverträglichkeit nicht mehr limitierend ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Strukturaufklärung von Nebenprodukten aufzugeben und hochsiedende Lösungsmittel einzusetzen, zum Beispiel Alkylcarbonate und γ -Lactone.

Tabelle 4.1.: Chemische und Elektrochemische Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Kürzel	T_b [°C]	Verhalten ggü. Elastomeren		κ^a [mS/cm]	Zersetzung ^b [E vs. Fc/Fc ⁺]		Gesundheit	
			EPDM	IIR	FKM	Red.	Ox.	Note	Gefahrensätze
Acetonitril	AN	82	1	2 ^c	3	9.8	-2.87	2.07	3 H: 225-302-312-319-332
Benzonitril	BN	188	3	4 ^e	5	1.8	-2.20	2.07	2 H: 302-312
Dichlormethan	DCM	40	4	6 ^c	2	1	-2.07	1.07	5 H: 315-319-335-336-351-373
Diethylcarbonat	DEC	126	3	3 ^c	5	0.2 ^f			1 H: 226
Diethylether	DE	35	4	4 ^d					3 H: 224-302-336. EUH: 019-066
Dimethoxyethan	DME	84	4	3 ^d					5 H: 225-360FD-332. EUH: 019
N,N-Dimethylformamid	DMF	153	2	2 ^e	6	4.7	-3.20	1.07	5 H: 226-332-312-319-360D
Dimethylsulfoxid	DMSO	189	1	2 ^d		13.9 ^g	-3.3 ^g	1.1 ^g	1 –
Ethylacetat	EA	77	2	3 ^e					3 H: 225-319-336. EUH: 066
2-Methoxy-2-methylpropan	MTBE	55	5	5 ^e					2 H: 225-315
2-Propanol	i-PrOH	82	2	2 ^d					2 H: 225-319-336
Propylencarbonat	PC	242	2	3 ^e	5	2.2	-2.87	1.80	2 H: 319
Tetrahydrofuran	THF	66	6	6 ^e	5	0.003 ^f	-3.53	1.00	5 H: 225-302-319-335-351. EUH: 019
Toluol	TO	111	6	6 ^d					5 H: 225-361d-304-373-315-336

^a Leitfähigkeit mit 0.1 mol/l Et₄NBF₄. ^b aus [1]. ^c Untersuchung an IIR-1 und IIR-2. ^d Untersuchung an IIR-1. ^e Untersuchung an IIR-2.
^f Gemessen mit 0.1 mol/l Bu₄NPF₆, da Et₄NBF₄ unlöslich. ^g mit 0.65 mol/l Et₄NBF₄ aus [211].

5 Membran

Zur Zeit ist noch völlig offen ist, welches System (bestehend aus Lösungsmittel, Leitsalz und Redoxspezies) sich bei den nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterien durchsetzen wird [17]. Vor diesem Hintergrund sind auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Membrancharakterisierungen zu sehen: Die Untersuchungen bieten lediglich Anhaltspunkte, welche Membranen sich insbesondere für die BODIPY-basierte Flussbatterie eignen könnten. In seiner Masterarbeit [125] untersuchte der Autor den Einfluss der Konditionierung und Membranwiderstände. Darauf aufbauend untersuchte Nina Harting im Rahmen eines Forschungspraktikums [212] die Widerstände, Elektrolytaufnahme, sowie Permeabilitäten von BODIPY-1 (Strukturformel auf Seite 48). Das Praktikum wurde vom Autor konzipiert und betreut. Nicht alle Versuche wurden an allen Membranen durchgeführt. An dieser Stelle sind die Daten aus beiden Arbeiten neu ausgewertet und werden im Zusammenhang interpretiert. Für ausführlichere Ausführungen wird auf die oben genannten Arbeiten verwiesen.

5.1. Grundlagen

5.1.1. Anforderungen

Membranen trennen zwei Halbräume selektiv. Im Falle der RFB sollen sie die redoxaktiven Spezies in allen auftretenden Redoxzuständen daran hindern, in den jeweils anderen Halbraum zu gelangen, das heißt, deren *Permeabilität* soll möglichst gering sein. Gleichzeitig soll die Permeabilität der Leitsalzionen hoch sein, sodass der ionische *Widerstand* der Membran in Verbindung mit dem gewählten Grundelektrolyten möglichst gering ist. Permeabilität und Widerstand der Membran hängen auch von deren *Konditionierung* ab, also dem ersten Quellprozess. Außerdem muss die Membran einer nicht-wässrigen Flussbatterie den organischen Lösungsmitteln und den (oft reaktiven, da hoch oxidierten bzw. reduzierten) aktiven Spezies sowie Druck und Verpressung standhalten, also *chemische* sowie *mechanische Stabilität* aufweisen. *Elektrolytaufnahme* und *Dicke* der Membran sind nachgeordnete Messgrößen, die aber in Zusammenhang mit den oben genannten stehen.

5.1.2. Stand der Forschung

In den meisten Redox-Flow-Batterien kommen Ionenaustauschmembranen zum Einsatz, welche entweder Anionen oder Kationen bevorzugt leiten. Technisch werden Ionenaustauschmembranen bislang ausschließlich für Trennprozesse wässriger Lösungen eingesetzt, dementsprechend sind alle kommerziell erhältlichen Membranen für die Leitfähigkeit bzw. Rückhaltung von H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , etc. in Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen optimiert. Deswegen ist der Einsatz einer Ionenaustauschmembran in nicht-wässrigen Medien zur Zeit fast immer als Behelf anzusehen, um mit den verfügbaren Materialien funktionierende Flussbatterien zu konstruieren.

Das Design von Membranen für nicht-wässrige Flussbatterien wird zwar regelmäßig als

wichtige Aufgabe genannt [19, 213, 214], fand aber bis Anfang 2013 nicht statt [18, 22]. Mittlerweile haben drei Forschungsgruppen solche Membranen vorgestellt [215–219]. Ein gewichtiger Grund für das sich erst entwickelnde Forschungsinteresse dürfte die oben erwähnte Unklarheit darüber sein, für welches System es sich überhaupt lohnen wird, eine Membran zu entwickeln. Darüber hinaus gibt es Bestrebungen, Redoxelektrolyte zu entwickeln, die ohne Ionenaustauschermembranen getrennt werden können. An deren Stelle könnten Größenausschlussmembranen oder keramische Separatoren treten, deren ionischer Widerstand in der Regel geringer ist. Für eine ausreichende Trennung wird das Volumen der redoxaktiven Spezies vergrößert, indem diese in Polymer eingebunden [27, 78, 91, 97, 121] oder an suspendierte leitfähige Partikel angeheftet werden (Slurry-Elektroden) [103]. Einige hybride Redox-Flow-Batterien kommen zudem aufgrund des immobilisierten Aktivmaterials mit einfachen Separatoren [117] oder sogar gänzlich ohne Membran aus [93, 96, 105]. Flusszellen mit laminarer Strömung sollen dies auch für andere Redoxpaare ermöglichen [220].

5.1.3. Bestimmung der Permeabilität

In Abwesenheit von Migration und Konvektion (innerhalb der Membran) wird die Teilchenstromdichte J [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] (auch Fluss, Flussdichte, *flux*) durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$J = -D^{\text{m}} \frac{dc^{\text{m}}}{dx} \quad (5.1)$$

Wenn die trennenden Eigenschaften der Membran als Ganzes im Vordergrund der Fragestellung stehen (weniger die mikroskopische Betrachtung innerhalb der Membran), wird der Diffusionskoeffizient in der Membran D^{m} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] häufig als *Permeabilität* P [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] bezeichnet.¹ Der Konzentrationsgradient dc^{m}/dx kann dann durch die Dicke der Membran $l = dx$ und den Konzentrationsunterschied Δc^* in den beiden durch die Membran getrennten Halbräumen ausgedrückt werden.

$$J = -\frac{P}{l} \Delta c^* \quad (5.2)$$

Im Folgenden wird die Diffusion einer Spezies X durch eine Membran betrachtet, die zwei Kammern trennt. Die linke Kammer enthält anfangs kein X ($c_{0,\text{links}}^* = 0$), während die Konzentration auf der rechten Seite so hoch ist, dass sie über die Dauer des Permeationsexperiments näherungsweise konstant bleibt ($c_{0,\text{rechts}}^* = c_{t,\text{rechts}}^*$). Die Zunahme der Stoffmenge n_X in der linken Kammer mit der Zeit t entspricht dann dem Teilchenfluss durch die Membran, bezogen auf deren Fläche A :

$$J = \frac{dn_{t,\text{links}}}{dt} \frac{1}{A} \quad (5.3)$$

$$= \frac{dc_{t,\text{links}}^*}{dt} \frac{V_{\text{links}}}{A} \quad (5.4)$$

¹(1) Wenn verschiedene Membranmaterialien verglichen werden sollen, bietet es sich an, Permeabilität und Dicke zum Stoffübertragungskoeffizienten der Membran k_d^{m} [m s^{-1}] (*membrane transfer coefficient*) zusammenzufassen. Das ist hier nicht der Fall.

(2) Die Permeabilität ist nicht mit der *Permselektivität*, *selektive Permeabilität* genannt, $K_{A,B} = (c_A^{\text{m}} \cdot c_B^*) / (c_A^* \cdot c_B^{\text{m}})$ zu verwechseln. Diese dimensionslose Gleichgewichtskonstante gibt die relative Verteilung zweier Ionen A und B gleicher Ladung in der Membran (m) und der Lösung (*) an. Sie ist somit ein Maß dafür, inwieweit die Membran A aufnimmt (leitet) und gleichzeitig B zurückhält.

Gleichsetzen von (5.4) mit (5.2) ergibt

$$\frac{dc_{t,\text{links}}^*}{dt} \frac{V_{\text{links}}}{A} = -\frac{P}{l} \cdot (c_{0,\text{rechts}}^* - c_{t,\text{links}}^*) \quad (5.5)$$

$$-\frac{dc_{t,\text{links}}^*}{dt} = \frac{AP}{lV_{\text{links}}} \cdot c_{0,\text{rechts}}^* - \frac{AP}{lV_{\text{links}}} \cdot c_{t,\text{links}}^* \quad (5.6)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet

$$-\ln(c_{0,\text{rechts}}^* - c_{t,\text{links}}^*) = \ln k_1 + \frac{AP}{lV_{\text{links}}} \cdot t \quad (5.7)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt $c_{t,\text{links}}^* = 0$. Daraus folgt für die Integrationsvariable $k_1 = c_{0,\text{rechts}}^*$. Die linearisierte Formel der zeitlichen Änderung der Konzentration der Spezies X in der linken Kammer lautet demnach [22, 221, 222]:²

$$-\ln\left(\frac{c_{0,\text{rechts}}^* - c_{t,\text{links}}^*}{c_{0,\text{rechts}}^*}\right) = \frac{AP}{lV_{\text{links}}} \cdot t \quad (5.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann aus einer Auftragung von $-\ln([c_{0,\text{rechts}}^* - c_{t,\text{links}}^*]/c_{0,\text{rechts}}^*)$ gegen t die Permeabilität bestimmt werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt in der Regel spektroskopisch.

5.1.4. Materialien und Methoden

In der Tabelle 5.1 sind die verwendeten Membranen und Chemikalien angegeben. Für alle Messungen wurden kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 18 mm mit einer Hebelstanze (Heyda, Heilbronn) ausgestanzt. Jede Membran wurde vor ihrer Verwendung durch mindestens 24-stündiges Einlegen in den entsprechenden Grundlektrolyten konditioniert. Diese Routine basiert auf den Erfahrungen der Vorarbeit [125]. An anderer Stelle wurde beobachtet, dass nach 10 h zwischen einem 0.4 mol l^{-1} Et_4NBF_4 -Grundlektrolyten und einer AHA-Membran kein weiterer Austausch von Gegenionen mehr stattfand [210]. Für Kationenaustauschermembranen existieren auch wesentlich aufwändigere Behandlungsprotokolle um Na^+ - gegen Tetraalkylammonium-Ionen auszutauschen, die hier aber nicht zur Anwendung kamen [223, 224].

Elektrolytaufnahme

Die Membran wurde trocken eingewogen (m_{dry}) und 72 h lang in einem mit der entsprechenden Flüssigkeit (Elektrolyt, Index El , oder reines Lösungsmittel, Index AN) gefüllten geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Anschließend wurden die gequollenen Proben entnommen, abgetupft und zügig ausgewogen ($m_{\text{wet,AN}}$, $m_{\text{wet,El}}$). Die Acetonitril- und Leitsalzaufnahme wurden jeweils getrennt bestimmt. Der Massenanteil x , berechnet nach den Formeln (5.9) und (5.10) bezieht sich im Falle von x_{AN} auf die trockene Membran und im Falle von x_{Salz} auf die durch Acetonitrilaufnahme gequollene Membran [22].

²Die Formel findet sich ohne Herleitung in der Literatur. Dort wurde allerdings die Integrationsvariable nicht berücksichtigt [22, 222] oder im Fickschen Gesetz „ $2D$ “ anstelle von „ D “ eingesetzt [22, 221], sodass das Ergebnis von dem hier gezeigten abweicht.

$$x_{\text{AN}} = \frac{m_{\text{wet,AN}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \quad (5.9)$$

$$x_{\text{Salz}} = \frac{m_{\text{wet,El}} - m_{\text{wet,AN}}}{m_{\text{wet,AN}}} \quad (5.10)$$

x_{AN} ist demnach der Massenanteil der gequollenen Membran, der dem Acetonitril zugeordnet wird und x_{Salz} der Massenanteil, den das Leitsalz an der Gesamtmasse ausmacht. Man beachte die unterschiedlichen Grundgesamtheiten.

Tabelle 5.1.: Verwendete Chemikalien und Membranen.

Chemikalie	Formel / Abkürzung	Quelle	Reinheit
Acetonitril	CH ₃ CN / AN	SPS ^a	trocken
Natriumchlorid	NaCl	Roth	p.a.
Natriumperchlorat	NaClO ₄	Alfa Aesar	wasserfrei, ACS, 98.0–102.0 %
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Bu ₄ NPF ₆	Alfa Aesar	98 %
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	Et ₄ NBF ₄	Sigma-Aldrich	99.0 %
2,6-Ethyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-4,4-difluoro-4-bor-3 <i>a</i> ,4 <i>a</i> -diazas-indacen	C ₂₆ H ₃₃ BF ₂ N ₂ / BODIPY-1	IAAC ^b	
Membran	Abkürzung	Hersteller	Typ
Neosepta AHA	AHA	Astom	AEM
AMI-7001S	AMI	Membranes International ^c	AEM
CMI-7001S	CMI	Membranes International ^c	CEM
Fumasep [®] FTCM	FTCM	FumaTech	CEM
Nafion 350 [®] 350	N350	Sigma-Aldrich	CEM
Fumasep [®] FAS	FAS	FumaTech	AEM

^a Lösungsmittelreinigungsanlage, MBraun.

^b Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, TU Braunschweig.

^c wird in Deutschland mittlerweile von FumaTech vertrieben.

Ionenaustauschkapazität

Im Lieferzustand sind die Gegenionen bei den Anionenaustauschermembranen Cl[−]-Ionen und bei den Kationenaustauschermembranen Na⁺-Ionen. Diese werden beim Konditionieren teilweise durch PF₆[−]- bzw. Bu₄N⁺-Ionen ersetzt. Die Massenzunahme durch das Einlegen in Grundelektrolytlösung geht vermutlich sowohl auf den Austausch der leichteren Gegenionen als auch auf die Einlagerung von Salz in den Membranporen zurück. Ersteres wird Ionenaustauschkapazität (*ion exchange capacity*, IEC) genannt. Sie wird in der Regel mittels Rücktitration bestimmt [22, 23, 225]. Für die verwendeten Ionen existiert allerdings keine gängige Titrationsmethode³,

³Shinkle beschreibt in seiner Dissertation [210] eine Methode, die auf der cyclovoltammetrischen Quantifizierung von Et₄NCl in Gegenwart von Et₄NBF₄ beruht. In anderen Arbeiten wird die in wässriger Lösung bestimmte IEC herangezogen [215–217].

deshalb wurde eine scheinbare Ionenaustauschkapazität (*apparent ion exchange capacity*, IEC_{app}) aus der Massenzunahme berechnet. Hierfür wurde angenommen, dass die Massenzunahme ausschließlich auf dem Austausch der Gegenionen beruht. Die Formeln für die scheinbaren Anionen- und Kationenaustauschkapazitäten sind dementsprechend:

$$IEC_{app}(AEM) = \frac{m_{wet,El} - m_{wet,AN}}{(M_{PF_6^-} - M_{Cl^-}) \cdot m_{dry}} \quad (5.11)$$

$$IEC_{app}(CEM) = \frac{m_{wet,El} - m_{wet,AN}}{(M_{Bu_4N^+} - M_{Na^+}) \cdot m_{dry}} \quad (5.12)$$

Membranwiderstand

Für die Widerstandsmessungen wurde die jeweilige Membran in die Leitfähigkeitsmesszelle *Mem-Z1* (S. 33) eingespannt und die Zelle mit Elektrolyt auf Basis von technischem Acetonitril gefüllt. Bei Messungen mit $NaClO_4$ und Et_4NBF_4 lag die Leitsalzkonzentration bei 1.0 mol l^{-1} , das schlechter lösliche Bu_4NPF_6 wurde nur zu 0.5 mol l^{-1} angesetzt. Anschließend wurde der Gesamtwiderstand R_{ges} mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gemessen (Potentiostaten SP150 und VMP3, Biologic). Hierzu wurde bei einer Anregungsamplitude von 0.1 mA im Frequenzbereich von 100 kHz bis 200 Hz ein Impedanzspektrum aufgenommen. Frequenzen $< 10 \text{ Hz}$ wurden vermieden, denn eine Messreihe mit regelmäßigen Kontrollen der Offenzellspannung deutete darauf hin, dass niederfrequente Wechselspannungen sich längerfristig auf das System auswirken. Der Widerstand R_{ges} wurde direkt aus dem Nyquist-Plot abgelesen, und zwar als Realteil der Impedanz am betragsmäßigen Minimum des Imaginärteils der Impedanz. In einer zweiten Messung wurde der Elektrolytwiderstand R_{el} bestimmt, mit identischem Aufbau, aber ohne Membran. Durch die einfache Subtraktion $R_{mem} = R_{ges} - R_{el}$ wurde der Membranwiderstand R_{mem} errechnet. Bei Messreihen wurde R_{el} mehrmals gemessen und gemittelt; die Abweichungen lagen bei 1 bis $10 \text{ } \Omega$.

Permeabilität

Der zeitliche Verlauf der Diffusion farbiger redoxaktiver Spezies durch die Membran wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Die entsprechende Membran wurde dazu in die Diffusionsmesszelle *Mem-P* (S. 33) eingespannt. Der linke Halbraum wurde mit Grundlektrolyt ($0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ in Acetonitril) gefüllt, die rechte Seite enthielt zusätzlich $c_{0,rechts}^* = 1 \text{ mmol l}^{-1}$ der redoxaktiven Spezies BODIPY-1. Beide Halbzellen wurden während der Versuchsdauer gerührt. In regelmäßigen Abständen wurden der linken Hälfte vorübergehend Proben entnommen und die optische Absorption bei einer charakteristischen Wellenlänge bestimmt, für BODIPY-1 ist diese 522 nm (Abb. 5.1a).

Über eine Kalibrierkurve wurde daraus die Konzentration $c_{t,links}^*$ zum Zeitpunkt t berechnet. Entsprechend Gleichung (5.8) wurde aus einer Auftragung von $-\ln\left(\frac{c_{0,rechts}^* - c_{t,links}^*}{c_{0,rechts}^*}\right)$ gegen t die Permeabilität P berechnet. Die oben genannte Kalibrierkurve wurde wie folgt erstellt: Für die Substanz BODIPY-1 wurde eine Verdünnungsreihe mit Konzentrationen zwischen $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ angesetzt und deren Absorption bei 522 nm jeweils dreimal gemessen (Abb. 5.1b). Für den linearen Bereich (1×10^{-2} bis $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) wurde eine zweite Messreihe aufgenommen und aus allen Datenpunkten in diesem Bereich eine Kalibrier-

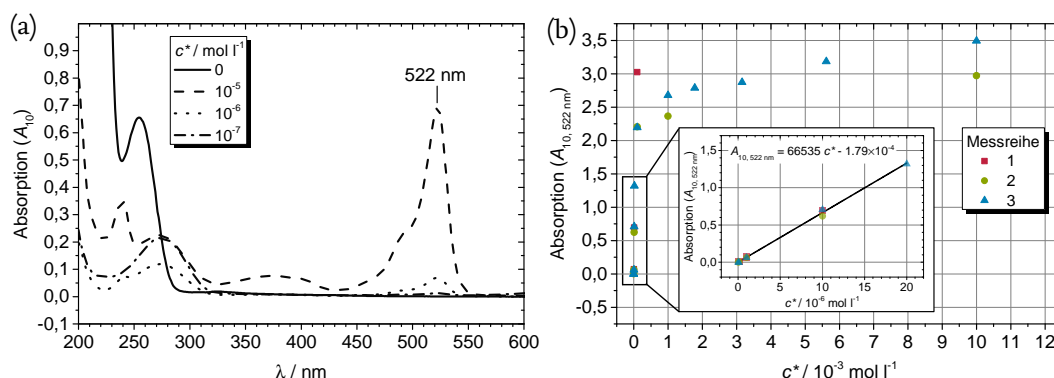


Abbildung 5.1.: (a) UV-Vis-Spektrum von BODIPY-1 in 0.5 mol l⁻¹ Bu₄NPF₆/Acetonitril. (b) Konzentrationsabhängigkeit des molaren dekadischen Absorptionsgrades. Der eingebettete Graph zeigt die Daten im eingerahmten Bereich und die daraus ermittelte Kalibriergerade für die optische Konzentrationsbestimmung.

gerade berechnet (kleiner Graph in Abb. 5.1b). Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$A_{10,\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (5.13)$$

entspricht die Steigung der Auftragung des dekadischen Absorptionsgrads $A_{10,\lambda}$ gegen die Konzentration c dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε_{λ} . l ist die Wegstrecke, über die die Absorption stattfindet, also die Küvettendicke, die in diesem Fall 1 cm betrug. Für BODIPY-1 wurde $\varepsilon_{522} = 66\,535 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

5.2. Ergebnisse

5.2.1. Elektrolytaufnahme und Ionenaustauschkapazität

Tabelle 5.2.: Prozentuale Acetonitril- und Leitsalzaufnahme (Bu₄NPF₆) durch die Membranen beim Quellen und die daraus berechnete scheinbare Ionenaustauschkapazität. Diese basiert auf der Annahme, dass die Massenzunahme durch das Leitsalz ausschließlich auf den Austausch der Gegenionen zurückzuführen ist, die Aufnahme von Co-Ionen wird vernachlässigt.

Membran	x_{AN} [wt%]	x_{Salz} [wt%]	IEC_{app} [mmol g ⁻¹]
CMI	1.95 ± 0.33	-0.39 ± 0.80	-0.02 ± 0.04
AMI	4.97 ± 1.00	2.30 ± 0.86	0.23 ± 0.09
AHA	-5.14 ± 0.82	11.25 ± 1.45	1.10 ± 0.16
F ⁺ TCM	1.71 ± 0.54	2.90 ± 0.57	0.14 ± 0.03
N350	9.30 ± 0.99	23.38 ± 2.20	1.54 ± 0.19
FAS	24.85 ± 6.70	-	-

Die Ergebnisse der Experimente zur Elektrolytaufnahme sind in Abbildung 5.2a zusammengefasst. Tabelle 5.2 enthält zusätzlich die berechneten scheinbare Ionenaustauschkapazitäten.

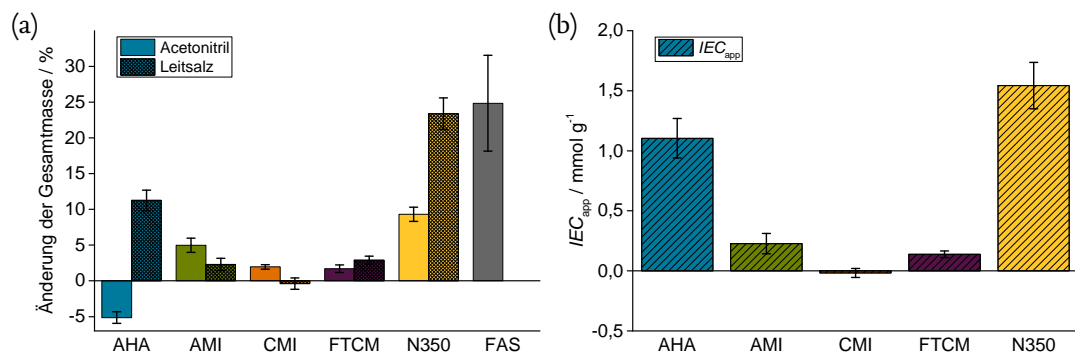


Abbildung 5.2.: Ergebnisse der Experimente zur Elektrolytaufnahme. (a) Prozentuale Acetonitril- und Leitsalzaufnahme durch die Membranen beim Quellen. (b) Die daraus berechnete scheinbare Ionenaustauschkapazität unter der Annahme, dass die gequollene Membran keine Co-Ionen(paare) enthält.

Aufgrund der kleinen Anzahl untersuchter Membranen können keine Trends hinsichtlich Art, Dicke und Material der Membranen ausgemacht werden. Auffällig ist die AHA-Membran, die-se verliert beim Einlegen in Acetonitril an Gewicht. Das deutet auf eine teilweise Zersetzung und Herauslösung der Zersetzungsprodukte hin. In den anderen Fällen sind die Membranen mehr oder weniger stark gequollen. Darüber, ob das Lösungsmittel die Membran dennoch angegriffen hat, kann keine Aussage getroffen werden.

Mit Ausnahme der CMI-Membran gewannen die Membranen beim Einlegen in Leitsalzlösung an Masse hinzu, d.h. der Ionenaustausch verlief erfolgreich und/oder das Leitsalz gelangte in die Poren der Membran. Der Vergleich von x_{Salz} (Abb. 5.2a) und IEC_{app} (Abb. 5.2b) zeigt, dass es für einen qualitativen Vergleich der Membranen keine Rolle spielt, welche der beiden Größen betrachtet wird. In beiden Fällen nehmen N350 und AHA die meisten Gegenionen/das meiste Leitsalz auf, gefolgt von FTCM und AMI. Im Falle von CMI ist der Messfehler größer als der Messwert, sodass hier nur der Schluss gezogen werden kann, dass keine oder sehr wenige Ionen ausgetauscht wurden. Mit 0 bis 2 mmol g⁻¹ liegen die scheinbaren Ionenaustauschkapazitäten im Bereich dessen, was an anderen Ionenaustauschmembranen in wässrigen Lösungen als IEC ermittelt wurde [222].

Die FAS-Membran hatte nach dem Einlegen in Acetonitril ihre Form verloren, sie konnte daher für keine weiteren Messungen verwendet werden. Die N350-Membran schien durch den Grundelektrolyten angegriffen worden zu sein und konnte nicht in die Messzellen zur Bestimmung des Widerstands und der Permeabilität eingespannt werden. Beide wurden daher von den weitergehenden Untersuchungen ausgenommen. Mit 0.13 bis 0.14 mm (FAS) bzw. 0.25 mm (N350) Dicke waren dies relativ dünne Membranen und eventuell aus diesen Gründen anfälliger.

5.2.2. Widerstände

Der ionische Widerstand einer Membran hängt von dem Zusammenspiel der Membran, dem Lösungsmittel und den ionischen Spezies ab. Außerdem spielen die Vorbehandlung der Membran (Konditionierung) und Alterungsprozesse eine Rolle. Die Konditionierung durch Einlegen der Membran in den Grundelektrolyten bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen

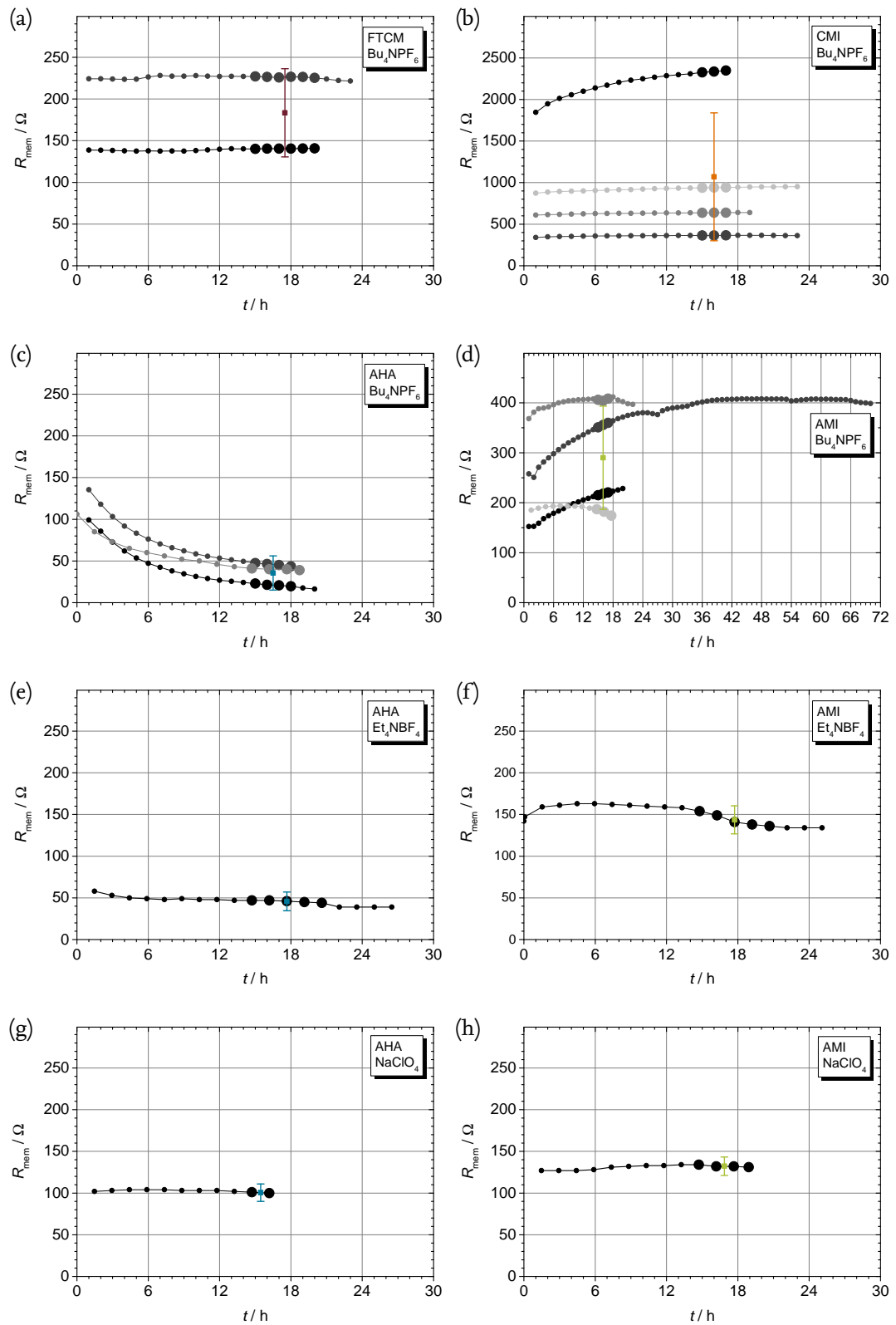


Abbildung 5.3.: Zeitlicher Verlauf aller Messreihen der Membranwiderstände. Messwerte zwischen 15 und 20 h wurden zur Mittelwertbildung herangezogen, diese Datenpunkte sind fett. Weitergehende Auswertungen basieren auf den farbig eingezeichneten Mittelwerten (mit Fehlerbalken). Die verwendete Kombination aus Membran und Leitsalz ist jeweils in der Legende angegeben.

wurden in einer vorangegangenen Masterarbeit im Ansatz untersucht [125]. Im Ergebnis sorgt 48-stündiges Einlegen bei Raumtemperatur für eine ausreichende Equilibrierung, in diesem Verlauf sinkt R_{mem} deutlich. Einlegen bei erhöhten Temperaturen wirkt sich vergleichsweise schwach darauf aus, deswegen wurde hier darauf verzichtet. In der genannten Arbeit wurde außerdem der Einfluss der Leitsalzkonzentration auf den Membranwiderstand geprüft. Er scheint gering zu sein, weshalb in dieser Arbeit auch unterschiedlich konzentrierte Lösungen (0.5 mol l^{-1} und 1.0 mol l^{-1}) direkt miteinander verglichen werden.

Alle Messungen der Membranwiderstände sind in Abbildung 5.3 wiedergegeben. Alle Messungen beziehen sich auf bereits konditionierte Membranen. Aus der Vorarbeit [125] ist bekannt, dass sich der ionische Widerstand des Systems AHA/ Bu_4NPF_6 /AN trotz der Konditionierung (und auch bei sehr langen Einlegezeiten) mit der Zeit ändert. Aus diesem Grund wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt. Die Messungen bestätigen das Bild für AHA/ Bu_4NPF_6 (Abb. 5.3c); innerhalb der ersten 15 h sinkt der Widerstand um ca. $\frac{2}{3}$ und nähert sich dann einem konstanten Wert an. Ähnlich starke Änderungen konnten nur bei AMI/ Bu_4NPF_6 beobachtet werden (Abb. 5.3d, Anstieg um 21 %). Beide Fälle sind nicht trivial zu erklären, da das Phänomen wie erwähnt nicht durch verlängerte Konditionierung (im Extremfall 20 Tage) zu beheben war. Eine sehr langsame Equilibrierung oder ein Alterungsprozess der Membran wurden daher ausgeschlossen. Das Phänomen wurde nicht weiter untersucht. Der Umstand floss allerdings in die einheitliche Ermittlung des *einen* Wertes von R_{mem} ein: Von allen Messreihen eines Systems wurden diejenigen Werte, die zwischen 14.5 und 20.5 h aufgenommen wurden, gemittelt. Die Standardabweichung zuzüglich einem pauschalen Fehler von 10Ω ergab den zugehörigen Fehler. Die Abweichungen zwischen den Messreihen waren zuweilen sehr groß (Abb. 5.3a,b,d), sodass der Fehler bei Messungen mit nur einer Messreihe (Abb. 5.3e–h) mutmaßlich größer ist als hier angegeben.

Tabelle 5.3.: Absolute Membranwiderstände R_{m} , flächenbezogene Membranwiderstände R_{A} , und spezifischer (d.h. auf die Fläche und Dicke bezogener) Membranwiderstand ρ .

Membran	l [mm]	Leitsalz	c [mol l $^{-1}$]	R_{mem} [Ω]	R_{A} [$\Omega \text{ cm}^2$]	ρ [$\Omega \text{ m}$]
AHA	0.22	Bu_4NPF_6	0.5	36 ± 21	16 ± 9	37 ± 21
AHA	0.22	Et_4NBF_4	1.0	46 ± 11	20 ± 5	47 ± 12
AHA	0.22	NaClO_4	1.0	101 ± 11	44 ± 5	104 ± 11
AMI	0.45	Bu_4NPF_6	0.5	290 ± 103	128 ± 46	146 ± 52
AMI	0.45	Et_4NBF_4	1.0	144 ± 17	63 ± 7	72 ± 8
AMI	0.45	NaClO_4	1.0	132 ± 11	58 ± 5	67 ± 6
CMI	0.45	Bu_4NPF_6	0.5	1070 ± 769	471 ± 339	540 ± 388
FTCM	0.60	Bu_4NPF_6	0.5	183 ± 53	81 ± 23	69 ± 20

Insgesamt genügen die Daten dem Ziel dieser Arbeit, die Membranen und Leitsalze hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in einer Flussbatterie zu vergleichen. Die so ermittelten Membranwiderstände R_{mem} wurden in flächenbezogene Widerstände R_{A} umgerechnet, um die Daten auf andere Zellgeometrien beziehen zu können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 und Tabelle 5.3 zusammengefasst. Der Vergleich der Membranwiderstände untereinander bei gleichem Leitsalz (Bu_4NPF_6) ergibt die Reihe $\text{AHA} < \text{FTCM} < \text{AMI} < \text{CMI}$. Insgesamt

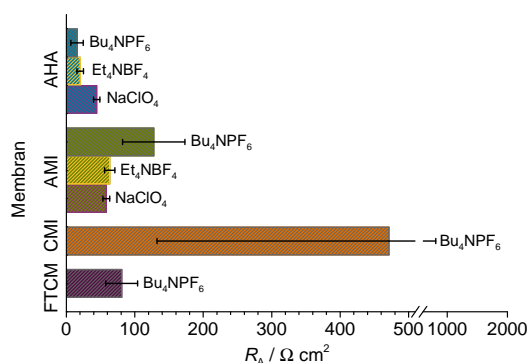


Abbildung 5.4.: Mittelwerte und Fehler der flächenbezogenen Membranwiderstände.

samt unterscheiden sich die Widerstände teilweise um ein Vielfaches. AHA und AMI wurden auch mit alternativen Leitsalzen getestet. Diese ändern an dieser Reihenfolge nichts. Ein interessanter Aspekt ist aber, dass die Reihenfolge der Leitsalz-abhängigen Leitfähigkeiten bei AMI und AHA genau umgekehrt ist. Den Ionenradien nach wäre $\text{Et}_4\text{NBF}_4 < \text{NaClO}_4 < \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ zu erwarten. Stattdessen erreicht die AHA-Membran in Kombination mit NaClO_4 den höchsten Widerstandswert und AMI den niedrigsten, sodass R_A in diesem Fall vergleichbar ist. Da mit Et_4NBF_4 und NaClO_4 nur jeweils eine Messreihe durchgeführt wurde, müsste dieser Effekt noch verifiziert werden. Insgesamt sind die gemessenen Widerstände zwei Größenordnungen größer, als für die wässrige Vanadium-RFB üblich [222].

5.2.3. Permeabilitäten

An vier Membranen wurde die Permeabilität P von BODIPY-1 getestet. Da keine stabilen Radikalanionen bzw. -kationen hergestellt werden konnten, wurde nur die Neutralspezies untersucht. Abbildung 5.5a zeigt die linearen Regressionen der zeitabhängigen Konzentrationsmessungen, aus deren Steigung P berechnet wurde. Die Abweichungen von linearen Verlauf sind akzeptabel. Allerdings sind die Messreihen nur in einigen Fällen reproduzierbar. Mit der AHA-Membran wurden zwei Messreihen aufgenommen, deren Ergebnisse sich ähneln (blaue und hellblaue Punkte). Die beiden Messungen an der FTCM-Membran weichen im Ergebnis so stark voneinander ab, dass sie getrennt voneinander ausgewertet wurden (violette und dunkelviolette Quadrate). Die AMI-Membran verhielt sich ähnlich: Während die gemeinsame Regression von zwei Messreihen $P = 1.56 \times 10^{-6} \text{ cm min}^{-1}$ ergab (hellgrüne und grüne Dreiecke), hinderte die dritte und am längsten vermessene Membran die BODIPY-Moleküle fast fünfmal so gut am Durchtritt (dunkelgrüne Dreiecke). An der CMI-Membran wurden zwei Messungen durchgeführt. Bei der ersten änderte sich die Konzentration in der linken Kammer allerdings so schnell, dass der Verdacht auf ein Leck nahelag. Die Messung ist in die Auswertung nicht einbezogen worden. Die andere Messung ergab die niedrigste von allen gemessenen Permeabilitäten (orange Dreiecke in Abb. 5.5a).

Abbildung 5.5b zeigt die Permeabilitäten im direkten Vergleich. Ob es sich um eine Kationen- oder Anionenaustauschmembran handelt, scheint keinen maßgeblichen Effekt auf das ungeladene BODIPY-1 zu haben: die beiden Anionenaustauschmembranen AHA und AMI liegen im mittleren Bereich, während die Kationenaustauschmembranen extreme Fälle darstellen. Beide Messungen mit FTCM ergaben, dass diese Membran die Moleküle besonders leicht passieren

lässt. AHA und AMI liefern vergleichbare Werte, wenngleich die Messungen an der AMI stärker streuen.

Tabelle 5.4.: Permeabilitäten P und Membrandiffusionskoeffizienten k_d^m von $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ BODIPY-1 in $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6/\text{AN}$ -Lösung.

Membran	l [mm]	P [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$]	k_d^m [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$]
AHA	0.22	0.54 ± 0.01	24.7 ± 0.6
AMI 1	0.45	0.32 ± 0.01	7.2 ± 0.1
AMI 2+3	0.45	1.56 ± 0.03	34.6 ± 0.6
CMI	0.45	0.24 ± 0.01	5.3 ± 0.2
FTCM 1	0.60	27.4 ± 0.72	456.6 ± 12.1
FTCM 2	0.60	3.37 ± 0.02	56.2 ± 0.3

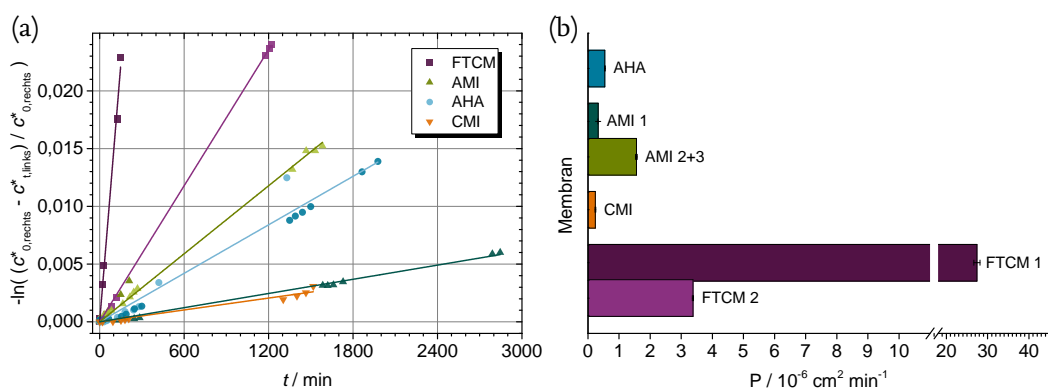


Abbildung 5.5.: Permeabilitäten der Membranen gegenüber ungeladenem BODIPY-1. (a) Auftragung zur Bestimmung von P . (b) Ergebnisse. Es wurden nur solche Messreihen zusammengefasst, die ähnliche Ergebnisse lieferten (AHA 1–3, AMI 2–3), sodass für AMI und FTCM zwei Ergebnisse angegeben sind.

In wässrigen Vanadium-Redox-Flow-Batterien werden häufig Nafion 117-Membranen eingesetzt, die Permeabilität der auftretenden Vanadiumionen liegt zwischen 0.7 und 3.6 cm min^{-1} , wobei diese durch Membranfunktionalisierung um fast eine Größenordnung gesenkt werden können [222]. Mit Ausnahme der FTCM-Membran werden mit den untersuchten nicht-wässrigen Systemen ebenso gute oder bessere Werte erreicht.

5.3. Diskussion und Ausblick

Von den sechs untersuchten Membranen kommen nur die Anionenaustauschermembranen AHA und AMI sowie die Kationenaustauschermembranen CMI und FTCM für den Einsatz in Acetonitril in Frage. FAS und Nafion 350 hielten den Quellexperimenten nicht stand. In Abbildung 5.6 sind die Permeabilität und der flächenbezogene Widerstand gegeneinander aufgetragen. Für die Permselectivität wurde an anderer Stelle ein *trade-off* mit dem Membranwiderstand gefunden, also $K_{A,B} \cdot R \approx \text{const.}$ Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen dies für die verwandte Permeabilität nicht. Die beiden Anionenaustauschermembranen weisen im Vergleich sowohl

niedrige Permeabilitäten als auch Widerstände auf, wobei AHA noch etwas besser abschneidet als AMI. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Wahl des Leitsalzes eine sichtbaren, aber im Vergleich zur Wahl der Membran geringen Einfluss auf R hat.

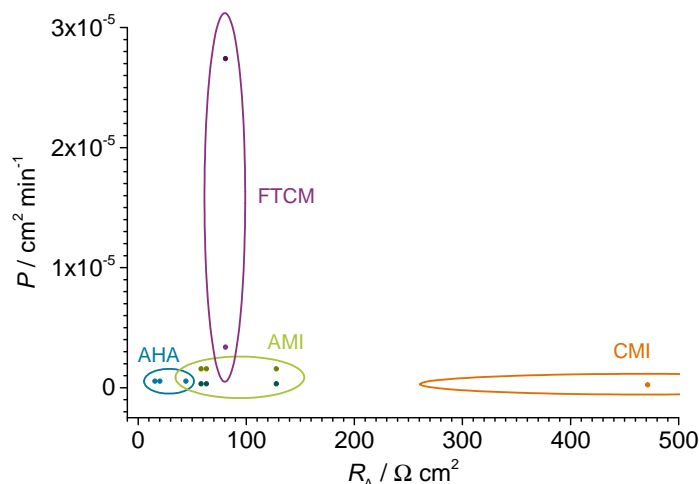


Abbildung 5.6.: Flächenbezogener Widerstand im Verhältnis zur Permeabilität. Die Ovale geben grob den Fehlerbereich an und schließen jeweils alle Messungen und alle Leitsalze ein. Je geringer P und R sind, desto besser eignet sich die Membran für den Einsatz in einer RFB.

Der sehr hohe Widerstand der CMI könnte mit einem schlechten Ionenaustausch zusammenhängen, dafür sprechen sowohl die geringe Leitsalzaufnahme als auch Hinweise aus der Literatur, die einen gehinderten Austausch der Na^+ - durch Bu_4N^+ -Ionen nahelegen, da diese Struktur und Eigenschaften der Membran erheblich verändern. Konkret schwächen die großen, hydrophoben Tetraalkylammoniumkationen die elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Membran, setzen die Kristallinität herab und wirken so als physikalischer Weichmacher [223, 226, 227]. Das liefert wiederum eine mögliche Erklärung, warum die Nafion-Membran nicht stabil war und nach dem Einlegen in den Elektrolyten riss. Diese weichmachenden Eigenschaften korrelieren mit der Länge der Alkylketten, es könnte daher sinnvoll sein, kleinere Kationen einzusetzen.

Die scheinbare Ionenaustauschkapazität (außer bei CMI) und sowie die Permeabilitäten gegenüber BODIPY-1 lagen im Bereich dessen, was bei Vanadium-RFBs üblich ist [222]. Die spezifischen Widerstände lagen im Bereich von 30 bis 150 $\Omega \text{ m}$ (mit CMI als Ausreißer, 540 $\Omega \text{ m}$), in anderen Arbeiten wurden mit der AHA- und der AMI-Membran mit ähnlichen Acetonitril-basierten Elektrolyten und etwas anderer Versuchsanordnung etwas größere [216] beziehungsweise geringere Werte in der gleichen Größenordnung erreicht [210, 217, 224, 228]. Damit haben die Membranen in den verwendeten nicht-wässrigen Elektrolyten einen um etwa 10- bis 100-fachen ionischen Widerstand im Vergleich zu den in Vanadium-RFBs gängigen Nafion-Membranen in saurer Lösung. Dennoch gibt es Hinweise darauf, dass nicht-wässrige Systeme nicht prinzipiell mit höheren Membranwiderständen einhergehen. Zum einen legen die Datenblätter für die relativ dicken AMI- und CMI-Membranen auch für NaCl -Lösungen flächenbezogene Widerstände um 30 $\Omega \text{ cm}^2$ nahe, zum anderen wurden mit einer aufwändig konditionierten Kationenaustauschmembran (Nafion 1035 in $\text{AN}/\text{Et}_4\text{NBF}_4$) ein flächenbezogener Widerstand von nur 1.0 $\Omega \text{ cm}^2$ gemessen [224], ein Wert, der es mit wässrigen Redox-

Flow-Batterien aufnehmen kann. Bei den Anionenaustauschmembranen erscheint die Selektion DSV mit $4.5 \Omega \text{ cm}^2$ in einem AN/BF_4^- -Elektrolyten eine gute Wahl hinsichtlich des Widerstands zu sein [210]. Da die Permeabilität der untersuchten Membranen weder mit der Dicke noch dem Widerstand korreliert, ist nicht auszuschließen, dass auch diese dünneren Membranen die redoxaktiven Spezies für den Betrieb einer Redox-Flow-Batterie ausreichend trennen.

Für den wässrigen Vanadium-Redoxelektrolyten wird bereits seit Anfang der 1990er Jahre an einer angepassten Membran geforscht [229, 230], dieser Entwicklung widmen sich mehrere Übersichtsartikel [57–60, 231–233]. In Laborzellen nicht-wässriger Redox-Flow-Batterien macht der Membranwiderstand in der Regel den Großteil des Gesamtwiderstands aus [183], im Gegensatz dazu sind es bei Stacks von VRFB-Prototypen weniger als 20 % [51]. In Folge des zunehmenden Interesses an nicht-wässrigen Flussbatterien wurden für diese in den letzten 3 Jahren ebenfalls angepasste Separatoren vorgeschlagen [22, 215–219, 234]. Das gesteigerte Interesse an nicht-wässrigen Redox-Flow-Batterien deutet darauf hin, dass dieser Trend anhält und infolge dessen deutlich leistungsfähigere Membranen vorgestellt werden. Diese werden dann allerdings vorerst nicht käuflich zu erwerben sein. Die kommerziell erhältlichen Membranen grundlegend zu untersuchen und zu modifizieren, bleibt daher voraussichtlich eine lohnenswerte Aufgabe, um die Leistungsdichte von nicht-wässrigen Redox-Flow-Zellen im Labor zu steigern.

6 Elektroden

Der Austausch von Elektronen zwischen Elektrode und Redoxspezies ist die zentrale Reaktion in elektrochemischen Energiewandlern. Das Elektrodenmaterial spielt eine wesentliche Rolle für die Geschwindigkeit des Elektronentransfers. Aus diesem Grund sind diese dafür mitverantwortlich, bei welchen Elektrodenpotentialen heterogene Nebenreaktionen stattfinden oder unterdrückt werden, indem verschiedene Elektrodenmaterialien für jede elektrochemische Reaktion unterschiedliche Überspannungen aufweisen. Elektroden für technische Anforderungen werden unter den Gesichtspunkten Aktivität, Preis, spezifische Oberfläche, mechanische und chemische Stabilität sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit ausgewählt. Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit den Redoxspezies und deren prinzipieller Eignung, daher findet die Auswahl ausschließlich nach den Kriterien elektrochemische und chemische Reversibilität statt. Darüber hinaus soll die Frage erörtert werden, welche der vorhandenen Durchflusszellen (Kapitel 2.3) sich für Ladeversuche und Elektrolysen eignet (Kapitel 3.5).

In wässrigen Vanadium-Redox-Flow-Batterien spielt die Aktivierung kohlenstoffbasierter Elektroden eine wichtige Rolle. Ziel ist es, die Hydrophilie zu erhöhen um eine bessere Benetzung zu erzielen und die elektrokatalytische Aktivität durch Funktionalisierung zu steigern [235], denn die Vanadium-Ionen tauschen über adsorbierte Sauerstoffatome Elektronen mit den Elektroden aus [61]. Die aprotischen Lösungsmittel nicht-wässriger Flussbatterien sind allerdings so unpolar, dass davon auszugehen ist, dass die Benetzung der Oberfläche auch ohne Funktionalisierung ausreichend ist, außerdem erfolgt der Elektronenaustausch nicht zwangsläufig über funktionelle Gruppen. Im Gegenteil könnten diese unerwünschte Reaktionspartner für die gebildeten Radikale darstellen. Deshalb und aufgrund ihres grundlegenden Charakters wurde in dieser Arbeit auf Maßnahmen zur Elektrodenfunktionalisierung verzichtet.

Für den Redoxelektrolyten BODIPY-1 in $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{Acetonitril}$ untersuchte Kenneth Mewes in seiner Masterarbeit eine Reihe von Elektrodenmaterialien, und zwar Platindraht, Glaskohlenstoff, eine Bleistiftmine, Kupferdraht, „Kohlenstoff C1“, Kohlenstoffpapier (Elektrochem Inc., EC-TPI 090T), Kohlenstofffasern (NCBE microbiology) und platinisierte Kohlenstofffasern [168, S. 63 ff.]. Von den genannten Materialien konnten nur an Platin und Glaskohlenstoff saubere CVs erhalten werden. Dies sind zudem die einzigen Materialien, zu denen CVs von BODIPYs publiziert sind (vgl. Abschnitt 3.1.1). Nach Abschluss der hier vorgestellten Experimente wurden Lade-Entlade-Kurven eines BODIPY-basierten Polymers aufgenommen, die an nicht näher spezifizierten Graphitfilzblöcken aufgenommen wurden [91].

Die Zelle NC-1 hat Flussfelder aus Graphit-Polymer-Mischungen. Im Zellraum ist zusätzlich Platz für einen dünnen Elektrodenvlies, der beim Zusammenbau auf eine Dicke von 0.2 mm komprimiert wird. Katharina Bösebeck nahm in ihrer Masterarbeit CVs an zwei solcher Vliese auf (GDL C2, 2 mg und GDL C4, 2 mg, beide FuelCellsEtc), von denen dasjenige an C4 vielversprechend aussieht [169, S. 35]. Um die Elektrolytströmung an der Membran zu verbessern, sollte in dieser Arbeit auf Vliese verzichtet werden, sodass in der Zelle NC-1 die Durchtrittsre-

aktion an den Flussfeldern stattfinden muss.

Die Zellen *PTFE-1*, *PTFE-2* und *PTFE-3* hingegen können nur Elektroden aufnehmen, die als dünnes Blech (<0.5 mm) vorliegen. Dafür kommen Metalle sowie dünne Graphitfolien in Frage. Platten aus Glaskohlenstoff schieben aufgrund ihrer Dicke (i.d.R. >1 mm) aus.

6.1. Materialien und Methoden

Tabelle 6.1.: Verwendete Chemikalien und Elektroden.

Chemikalie	Formel / Abkürzung	Quelle	Reinheit
2,6-Ethyl-8-mesityl-1,3,5,7-tetramethyl-4,4-difluoro-4-bor-3 <i>a</i> ,4 <i>a</i> -diazas-indacen ^a	BODIPY-1	IAAC ^b	
Acetonitril	CH ₃ CN / AN	SPS ^c	trocken
Anthrachinon ^d	C ₁₄ H ₈ O ₂ / AQ	Sigma-Aldrich	97 %
5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin ^d	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ / DMPZ	Harting ^e	
Ferroceniumtetrafluoroborat	C ₁₀ H ₁₀ F ₄ BF _e / FcBF ₄	Sigma-Aldrich	technisch
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Bu ₄ NPF ₆	Sigma-Aldrich	for electrochem. analysis, ≥ 99.0 %
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	Et ₄ NBF ₄	Sigma-Aldrich	99 %
N,N,N,N-Tetramethylphenylendiamin	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ / TMPD	Sigma-Aldrich	99 %

Elektrodenmaterial	Abkürzung	Hersteller
Platin	Pt	Chempur
Platiniertes Titan	Pt _{Ti}	Umicore Galvanotechnik
Poly(phenylensulfid)-Graphit-Mischung	PPS	Eisenhuth (PPS)
Poly(propylen)-Graphit-Mischung	PPG	Eisenhuth (PPG86)

^a Strukturformel in Abb. 3.4, S. 48. ^b Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, TU Braunschweig. ^c Lösungsmittelreinigungsanlage, MBraun.

^d Strukturformel in Abb. 3.26, S. 76. ^e Hergestellt von Nina Harting (IÖNC) im Rahmen ihrer Masterarbeit [167]. Die elektrochemische Synthese aus Phenazin (Sigma-Aldrich, 99 %) und Methyljodid (Sigma-Aldrich, 99 %) erfolgte nach einer Variante des in [236] beschriebenen Verfahrens.

Unter Einbezug der Vorarbeiten und der zur Verfügung stehenden Durchflusszellen wurden Platin (Pt), platiniertes Titan (Pt_{Ti}) sowie die Graphit-Polymer-Mischung PPS als potentielle Elektrodenmaterialien für BODIPY-1 identifiziert. Aufgrund des ähnlichen Reaktionsmechanismus wurden die gleichen Materialien und zusätzlich die Graphit-Polymer-Mischung PPG für die Untersuchung von Ferroceniumtetrafluoroborat FcBF₄, N,N,N,N-Tetramethylphenylen-diamin(TMPD) und Anthrachinon(AQ) verwendet. Diese Messungen führte Nina Harting im Rahmen ihrer Masterarbeit durch, die vom Autor konzipiert und betreut wurde [167].

In der Tabelle 6.1 sind die verwendeten Elektroden und Chemikalien angegeben. Für die Messungen mit BODIPY-1 wurde eine kleine Menge der Substanz in 0.5 mol l^{-1} Bu₄NPF₆/Acetonitril gelöst. Die übrigen Messungen fanden mit je 5 mmol l^{-1} FcBF₄, TMPD und AQ in 0.5 mol l^{-1} Et₄NBF₄/Acetonitril statt.

Die CVs von BODIPY-1 wurden in einem mit nicht-getrocknetem Stickstoffbefüllten Kolben durchgeführt, alle weiteren Messungen fanden in der Argon-Handschuhbox statt. Als Gegen- und Referenzelektrode wurden ausgeglühte Platindrähte verwendet. Die Arbeitselektroden wurden wie folgt präpariert: Pt war ein ausgeglühter Draht und Pt-Ti ein im Aceton-Ultraschallbad gereinigtes Blech. Die Graphit-Polymer-Mischungen lagen in Form von 2 bis 3 cm langen Stäben mit rechteckigen Querschnitten von etwa 4 mm Kantenlänge vor. Sie wurden mit einem Kupferdraht kontaktiert, der in eine Bohrung im Material geklemmt wurde und wurden vor den Messungen mit Acetonitril abgespült.

6.2. Ergebnisse und Diskussion

An den vier Elektrodenmaterialien wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, welche in Abbildung 6.1 gezeigt sind. Für deren vergleichende qualitative Auswertung wurden die Ströme normiert, sodass der erste erreichte Spitzenstrom 1 mA beträgt. In allen Fällen ähneln sich die CVs an Platin (rote Kurven) und platinisiertem Titan (blaue Kurven) stark, die auf die jeweiligen Grundströme bezogenen Peakströme sind vergleichbar. An Platin sind die Peakseparationen etwas geringer, was auf eine schnellere Elektrodenkinetik hinweist. Bei der Oxidation an BODIPY-1 macht sich dies zusätzlich an einem höheren Peakstrom bemerkbar. In diesem Fall ist das Verhältnis $i_{p, \text{hin}}/i_{p, \text{rück}}$ bei Pt-Ti etwas näher am idealen Verhältnis von eins. Das spricht aber nur bedingt für eine größere chemische Reversibilität, da an Pt-Ti bei 1.2 V eine zusätzliche oxidative Welle zu sehen ist, die den Grundstrom für $i_{p, \text{rück}}$ höher erscheinen lassen könnte (Abb. 6.1a). Bei den Messungen an AQ und DMPZ sind die Abstände zwischen den anodischen und den kathodischen Grundströmen an Pt-Ti etwas größer als an Pt. Das bedeutet, dass die flächenbezogene Doppelschichtkapazität an platinisiertem Titan etwas größer ist.

An den Graphit-Polymer-Mischungen konnten nicht annähernd so charakteristische CVs gemessen werden wie an den Metallen. Eine Ausnahme bildet DMPZ an PPG, das sich von Pt lediglich durch eine deutlich größere Doppelschichtkapazität unterscheidet (grüne Kurve in Abb. 6.1d). Die auf den Grundstrom bezogenen geringeren Peakströme sind wahrscheinlich eine Folge dessen. Mit Ausnahme des ersten Peaks (1. Oxidation) scheinen die kapazitiven Grundströme bis zum Onset-Potential des jeweils folgenden Peaks nicht abgeklungen zu sein, was zu einem höheren Grundstrom und effektiv geringeren Peakströmen führt. Bei FcBF₄ und AQ lassen sich an PPG die Signale nur erahnen, an BODIPY-1 wurde dieses Material nicht getestet. An PPS wurden noch größere flächenbezogene Doppelschichtkapazitäten gemessen als an PPG. Bei BODIPY-1 setzt im Anschluss an die Oxidation eine irreversible Nebenreaktion ein (Abb. 6.1a), sodass das CV demjenigen nach ausgiebiger Elektrolyse an Platin ähnelt (vgl. Abb. 3.21, S. 71). Die Messung von FcBF₄ an PPS schlug gänzlich fehl, deshalb ist die Kurve nicht mit abgebildet. Mit AQ als redoxaktive Spezies sind auch hier die Peaks lediglich zu erahnen (schwarze Kurve in Abb. 6.1c). Im Falle von DMPZ scheint sich an die 2. Oxidation außerdem ein zusätzliche, teilweise irreversible Oxidation anzuschließen (Abb. 6.1d).

Die Graphit-Polymer-Mischungen sind porös, und sogen aufgrund von Kapillarkräften einen Teil der Lösung über den Füllstand hinaus auf. Damit gingen zwei praktische Probleme einher. Zum einen war es schwierig, kleine Elektrodenoberflächen zu erzeugen. Dadurch war die Gegenelektrode zumindest im Falle von BODIPY-1 deutlich kleiner als die Arbeitselektrode. Die höheren Stromdichten an der Gegenelektrode schlugen sich in der vermehrten Bildung von Nebenprodukten an dieser nieder, darauf deutete die Bildung eines gelben Hofes um die

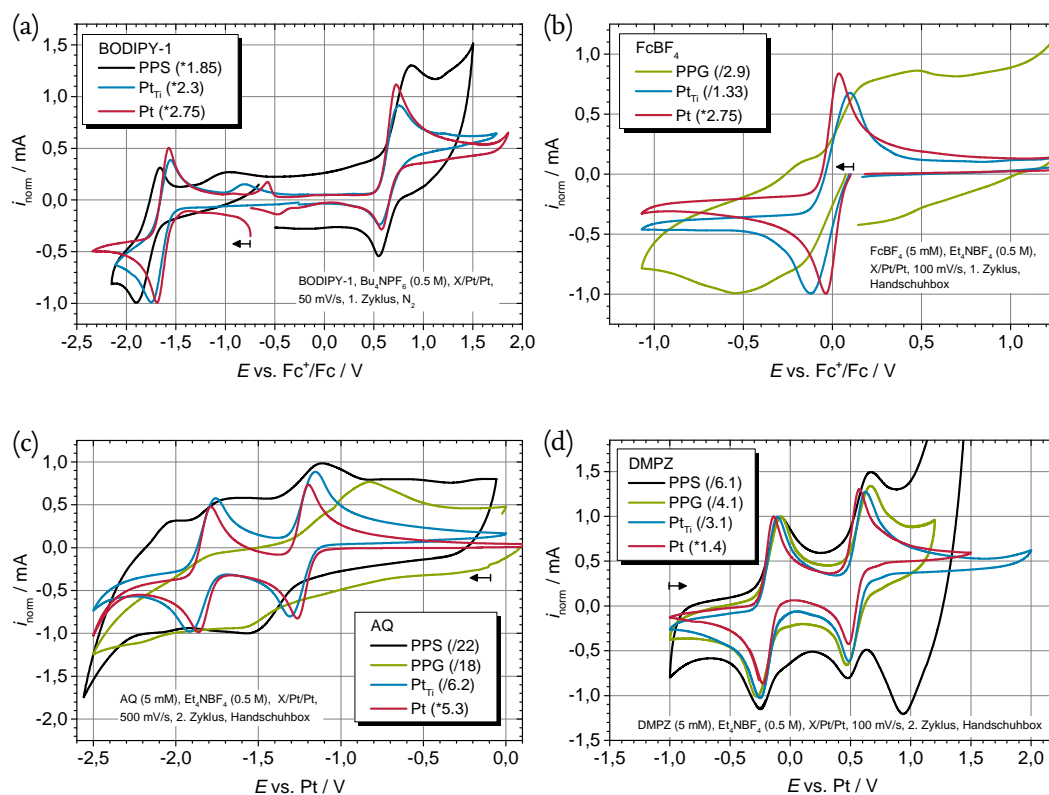


Abbildung 6.1.: CVs an Elektroden aus Pt, Pt_{Ti}, PPG und PPS. Die Für einen einfacheren Vergleich wurden alle Ströme so skaliert, dass das Signal der 1. Reduktion (BODIPY-1, FcBF₄, AQ) bzw. 1. Oxidation (DMPZ) $i_{p,hin} = |1 \text{ mA}|$ beträgt. Die Skalierungsfaktoren sind in der Legende angegeben. (a) BODIPY-1. (b) FcBF₄. (c) AQ. (d) DMPZ.

Gegenelektrode hin. Zum anderen war die Diffusion im Inneren der Elektrode beschränkt, was eine Erklärung dafür liefert, warum die kapazitiven Ströme im Verhältnis zu den Faradayschen Strömen so ausgeprägt waren. PPG scheint das etwas dichtere Material zu sein, da die kapazitiven Ströme geringer sind als bei PPS (Abb. 6.1d).

Zusammengefasst sind Platin und platinisiertes Titan vergleichbare Elektrodenmaterialien, wobei Platin aufgrund der etwas geringeren Grundströme und dem geringeren Durchtrittswiderstand vorzuziehen ist. Die beiden Graphit-Polymer-Mischungen hingegen eignen sich in den meisten Fällen nicht als Elektrodenmaterial, mit der Kombination PPG/DMPZ als Ausnahme. Die Porosität dieser Materialien und die damit einhergehende Aufnahme des Elektrolyten schränken deren Einsatz zusätzlich ein. Aus diesen Gründen eignet sich die Durchflusszelle NC-1 trotz ihres besseren Oberfläche-Volumen-Verhältnisses schlechter für die Bulk-Elektrolyse der untersuchten Redoxspezies als diejenigen, die Metallelektroden aufnehmen können. Bei der Zelle PTFE-1 sind die benötigten Blechgrößen zu groß für das Edelmetall Platin. Dafür eignen sich die Zellen PTFE-2 und PTFE-3, welche auch kleine Bleche aufnehmen können.

7 Exkurs: Chronoamperometrische Bestimmung von Elektrodenoberflächen

7.1. Grundlagen

Definition der elektrochemisch aktiven Fläche Die Kenntnis der Elektrodenoberfläche A ist für die meisten quantitativen elektrochemischen Untersuchungen unerlässlich.¹ Deren Bestimmung ist allerdings nicht so trivial, wie es auf den ersten Blick scheint. Auf mikroskopischer Ebene ist „die Oberfläche“ abhängig von der Auflösung, mit der betrachtet wird: Bei einer kontinuierlichen (gefüllten) 2D-Oberfläche ist die *geometrische Fläche* durch deren Form und Kantenlängen gegeben. Risse, Kanten, Beulen und Überhänge, egal welcher Größe, werden ignoriert. Die *tatsächliche Fläche* hingegen bezieht diese Verwerfungen ein, von der makroskopischen Delle bis zur Stufe in den Atomlagen. Letztlich hat jede Oberfläche dreidimensionalen Charakter, von atomar glatten Varianten einmal abgesehen. So betrachtet ist die geometrische Fläche die größtmögliche Projektion einer dreidimensionalen Fläche und wird daher auch *projected surface area* genannt. Für die Berechnung elektrochemischer Kenngrößen relevant ist allerdings die *elektrochemisch zugängliche (aktive) Fläche*.² Sie ist abhängig von der Größe der elektrochemisch aktiven Spezies, Unebenheiten, die kleiner sind als diese tragen nicht zur Oberfläche bei. Passivierte Bereiche werden ebenfalls nicht erfasst. Folglich gilt in der Regel:

$$\text{geometrische Fläche} \leq \text{elektrochemisch aktive Fläche} \leq \text{tatsächliche Fläche}$$

Diffusionsschicht Die elektrochemisch aktive Fläche verändert sich unter Umständen im Verlauf einer Reaktion. Unter diffusionskontrollierten Bedingungen wächst die Diffusionsschicht im Verlauf einer elektrochemischen Reaktion von der Oberfläche in die Lösung hinein und nivelliert in dem Zuge Unebenheiten. Sobald sich die reduzierbaren bzw. oxidierbaren Spezies innerhalb der Diffusionsschicht befinden, stehen sie aufgrund des starken Konzentrationsgradienten unter dem Einfluss der Elektrode. Dafür ist nicht die Elektrodenoberfläche relevant, sondern die „Oberfläche der Diffusionsschicht“. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass die Dicke der Diffusionsschicht, δ , eine fiktive, beliebig wählbare Größe ist, da die Konzentration im Abstand x zur Elektrode, c_x , sich asymptotisch der Bulk-Konzentration c^* annähert [237]. δ hängt daher lediglich vom Diffusionskoeffizienten D der betreffenden Spezies und der seit Anlegen des Elektrodenpotentials verstrichenen Zeit t ab. Im Modell wird übli-

¹Ausnahmen sind z.B. Standardadditionsmethoden und die Bestimmung extensiver Größen.

²Im gesamten Text ist, wo nicht anders angegeben, mit „Fläche“ die elektrochemisch aktive Fläche gemeint.

cherweise \sqrt{Dt} , $\sqrt{2Dt}$, $\sqrt{\pi Dt}$ oder $2\sqrt{Dt}$ verwendet [1, S. 164], für diese Arbeit wird δ wie folgt definiert:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (7.1)$$

Ermittlung der elektrochemisch aktiven Fläche Da die elektrochemisch aktive Fläche in die meisten Auswertungen elektrochemischer Daten einfließt, kann diese bei Kenntnis der anderen Größen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Experimente bestimmt werden. Dazu kommen Annäherungen über andere Methoden, wie z.B. konfokale Mikroskopie und Adsorptionsverfahren. Aus Gründen der Schnelligkeit und des bestehenden Aufbaus wurde die Oberflächen in dieser Arbeit in einem Fall mittels Cyclovoltammetrie an Ferrocen gemessen (s. Abschnitt CV- und LSV-Messungen auf S. 3.4). Allerdings ist diese Methode fehleranfällig, denn:

1. Je Messung wird nur ein einziger Messpunkt ($i_{p,hin}$) ausgewertet.
2. Die Grundlinie ist unter Umständen schwer zu ermitteln, z.B. aufgrund von weiteren Redoxreaktionen [1, S. 243 ff.] oder Adsorptionsprozessen.
3. Der Spitzenstrom hängt auch von kinetischen Parametern ab, z.B. dem Durchtrittsfaktor [1, S. 237].

Potentialsprungmethode Um die Probleme im Zusammenhang mit der Oberflächenbestimmung via Cyclovoltammetrie zu umgehen, wird in dieser Arbeit die *Potentialsprungmethode*, ein Spezialfall der Chronoamperometrie, evaluiert. Die Methode basiert auf der Ausbildung einer Diffusionsschicht an einer Elektrode, an der eine gelöste Spezies oxidiert wird.³ Zu Beginn der Messung wird an die Arbeitselektrode ein Potential angelegt, an dem kein Stromfluss messbar ist (Offenzellspannung U_{OC}). Dann wird das Potential sprunghaft auf einen Wert jenseits des Oxidationspotentials der redoxaktiven Spezies gesetzt und dort für einige Sekunden gehalten (Abb. 7.2a). Mit einer hohen Messpunktdichte wird die Stromantwort auf diesen Sprung gemessen. Mit dem Anlegen des Potentials setzt der Ladungsumsatz an der Elektrode ein. In der Folge verarmt die oxidierbare Spezies in der Nähe der Elektrode; es bildet sich eine Diffusionsschicht aus (Abb. 7.2b, S. 114). Diese wächst in die Lösung hinein, sodass die mittlere Diffusionslänge der nachdiffundierenden, noch nicht oxidierten Moleküle steigt. Die Vergrößerung der Diffusionslänge ist proportional zur Wurzel der Zeit, was kennzeichnend für eindimensionale Diffusion ist. Entsprechend dem Aufbau der Diffusionsschicht erreichen weniger Moleküle je Zeit die Elektrode, und der gemessene Strom i fällt gemäß der *Cottrell-Gleichung* mit $1/\sqrt{t}$ ab [1, S. 163]:

$$i(t) = \frac{\sqrt{D} F n c^* A}{\sqrt{\pi t}} \quad (7.2)$$

Darin ist F die Faraday-Konstante, z die Äquivalenzzahl und A die elektrochemisch zugängliche Fläche. Die ungehinderte Ausbildung der eindimensionalen Diffusionsschicht ist essentiell für die Methode. Deshalb eignet sie sich nur für die Bestimmung von Oberflächen, die in diesem Regime messtechnisch zugänglich sind: An sehr kleinen Elektroden muss die Messzeit so kurz sein, dass keine radiale Diffusion einsetzt. In porösen Materialien darf die Diffusionsschicht nicht über den Radius der kleinsten Pore hinauswachsen. Bei rauen Materialien werden keine Unebenheiten erfasst, die in der Diffusionsschicht liegen. In diesem Sinne entspricht die

³Der Vorgang kann analog zu dieser Beschreibung auch mit reduzierbaren Spezies durchgeführt werden.

räumliche Auflösung in x -Richtung der Dicke der Diffusionsschicht, welche gemäß (7.1) proportional zu \sqrt{t} ist.

Weitere Voraussetzung für die Potentialsprungmethode ist eine Redoxreaktion mit Nernst-Verhalten (sehr schneller Ladungsdurchtritt an der zu untersuchenden Elektrode), da eine kinetische Limitation schwer auszuwertende Abweichungen vom idealen Fall des diffusionslimitierten Prozesses hervorrufen würde. Ferner sollte der zwischen Arbeits- und Referenzelektrode abfallende unkompenzierte Widerstand R_u möglichst klein sein, um hohe (theoretisch unendlich hohe) Ströme in die Auswertung einbeziehen zu können. Ansonsten unterliegen die ersten Messpunkte der aufgezeichneten i - t -Kurve einem entsprechend großen und schwer zu quantifizierbarem Fehler iR_u . Je nach Aufbau kann eine Kompensation des Lösungswiderstands sinnvoll sein.

In dieser Arbeit wurde die Potentialsprungmethode auf die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche von zwölf verschiedenen Elektroden angewendet und der Einfluss der Messparameter und der Methode zur Berechnung von A aus den Messdaten evaluiert.

7.2. Materialien und Methoden

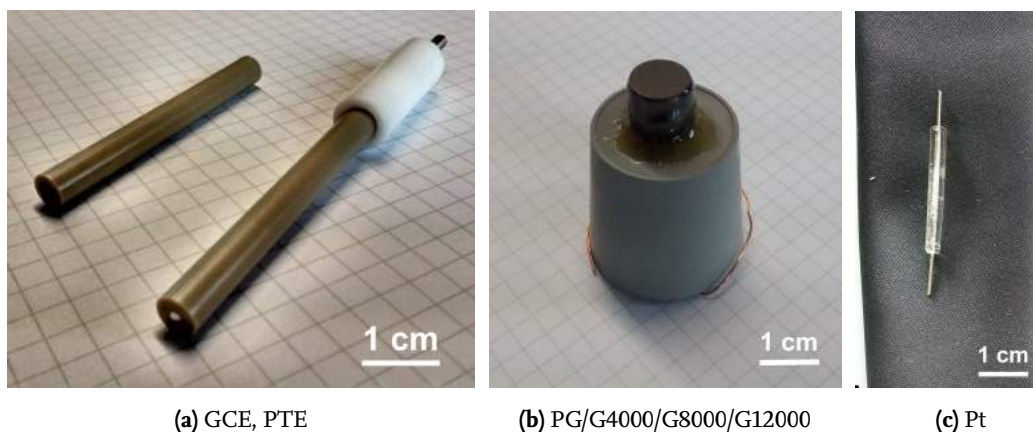


Abbildung 7.1.: Elektroden, deren elektrochemisch zugängliche Fläche mit der Potentialsprungmethode bestimmt wurde. Ergänzend zu (c) sind im Anhang auf Seite 134 *alle* Pt-Drahtelektroden abgebildet.

Die verwendeten Chemikalien und untersuchten Elektroden sind in Tabelle 7.1 aufgelistet, Abbildung 7.1 zeigt Fotos der Elektroden. Es wurden zwei Messreihen, Scheibenelektroden und Drahtelektroden, mit jeweils unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Alle Messungen wurden an VMP3-Potentiostaten (Biologic) durchgeführt. Die gezeigten Messdaten sind jeweils die Mittelwerte aus drei Einzelmessungen, von denen die am reinen Grundelektrolyten unter ansonsten identischen Bedingungen aufgenommenen, ebenfalls aus drei Messungen gemittelten, Grundströme subtrahiert wurden.

Scheibenelektroden Die Graphit-Scheibenelektroden wurden von Christopher Moss und Igor Schmidt wie folgt hergestellt: Ein Graphitzylinder ($\varnothing = 10$ mm, $l \approx 1$ cm, CP Graphite) wurde an der einen Stirnseite angebohrt. In das Bohrloch wurde als Kontaktierung ein Edeldraht geklemmt, der zuvor durch einen Gummistopfen gezogen worden war. Mit Epoxidharz wurde der Graphitzylinder auf den Gummistopfen geklebt und an den Rändern isoliert, sodass nur die Stirnseite mit der Elektrolytlösung Kontakt hat, wenn der Stopfen in das Messgefäß

Tabelle 7.1.: Verwendete Chemikalien und Elektroden.

Chemikalie	Formel / Abkürzung	Quelle	Reinheit
Acetonitril	CH ₃ CN / AN	SPS ^a	trocken
Ferrocen	Fc	Aldrich	98 %
Kaliumchlorid	KCl	Roth	>99.5 %
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	Et ₄ NBF ₄	Sigma-Aldrich	99 %
Wasser	H ₂ O		deionisiert

Elektrodenmaterial	Typ	Abkürzung	Handelsname, Hersteller
Platin	Scheibe	PTE	PTE-002013, ALS, Japan
Glaskohlenstoff	Scheibe	GCE	GCE-002012, ALS, Japan
Paraffin-verdichtetes Graphit	Scheibe	PG	Eigenbau (Moss/Schmidt)
Graphit	Scheibe	G4000 ^b	Eigenbau (Moss/Schmidt)
Graphit	Scheibe	G8000 ^b	Eigenbau (Moss/Schmidt)
Graphit	Scheibe	G12000 ^b	Eigenbau (Moss/Schmidt)
Platin	Draht	Pt-1	Eigenbau (Schröpfer)
Platin	Draht	Pt-4	Eigenbau (Schröpfer)
Platin	Draht	Pt-5	Eigenbau (Schröpfer)
Platin	Draht	Pt-7	Eigenbau (Schröpfer)
Platin	Draht	Pt-8	Eigenbau (Schröpfer)
Platin	Draht	Pt-9	Eigenbau (Schröpfer)

^a Lösungsmittelreinigungsanlage, MBraun.
 Schleifmittels im Herstellungsprozess an.

^b Die Zahl gibt die Körnung des feinsten verwendeten

ragt (Abb. 7.1b). Diese Rohlinge wurden unterschiedlich weiterverarbeitet: Einige wurden mit Schleifmitteln geglättet, wobei sukzessiv feinere Körnungen zum Einsatz kam. Die letzte Körnung war 4000, 8000 bzw. 12000 Körner/cm², sodass unterschiedliche raue Elektroden zustande kamen. Ein Rohling wurde zusätzlich in einem Schlenkkolben in flüssiges Paraffin getaucht und dabei der Umgebungsdruck vermindert, sodass die luftgefüllten Hohlräume im Graphit mit Paraffin verdichtet wurden.

Die Messungen an den Scheibenelektroden fanden in einem gasdichten Glasgefäß statt, das sich in einem auf 30 °C temperierten Faraday'schen Käfig befand. Der wässrige Elektrolyt war ein 1 mol l⁻¹ KCl-Grundelektrolyt, dem 0.01 mol l⁻¹ K₄Fe(CN)₆ zugesetzt wurden. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt mindestens 10 min lang mit N₂ gespült. Als Gegenelektrode fungierte ein ausgeglühtes Pt-Paddel, die Referenzelektrode war eine Ag|AgCl_{sat}-Elektrode. Von der Offenzellspannung ausgehend wurde das Arbeitselektrodenpotential auf einen Wert angehoben, der einer Überspannung η von 0.47 V gegenüber dem Formalpotential von Fe^{II}(CN)₆ entspricht. Bei diesem Wert ist im CV der diffusionslimitierte Strom erreicht und es finden keine Nebenreaktionen statt (Abb. 7.2a). Auf die Wahl des angelegten Potentials wird im Ergebnisteil auf Seite 115 näher eingegangen.

Drahtelektroden Die Drahtelektroden waren Platindrähte (Chempur, 99.9 % Pt, $\varnothing = 0.6$ mm bzw. 0.8 mm), die in der Mitte in Glas eingeschmolzen waren, sodass beim Eintauchen in die Lösung stets die gleiche Fläche dem Elektrolyten ausgesetzt war (Abb. 7.1c). Dieser war eine 0.01 mol l⁻¹ Ferrocenlösung in einem Grundelektrolyten aus 0.1 mol l⁻¹ Et₄NBF₄ in Acetonitril. Die Messungen wurden in der Messzelle *Standard-2* (Foto S. 31) in einer mit Argon

gefüllten Glovebox durchgeführt. Die Gegenelektrode war ein ausgeglühter Platindraht, als Referenzelektrode kam die potentialstabile Quasireferenzelektrode $RE-Bu_4NPF_6$ (s. S. 29) zum Einsatz. Bei den Messungen wurde von U_{OC} auf $\eta = 1.30$ V gesprungen. Die Messungen an den Drahtelektroden wurden von Camilla Rohr im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.

7.2.1. Auswertung von Chronoamperogrammen

Vor dem eigentlichen Potentialsprungexperiment wurden aus einem Cyclovoltammogramm geeignete Potentiale für den Potentialsprung ermittelt (Abb. 7.2a). Dieser wurde anschließend an dem Redoxelektrolyten und dem Grundelektrolyten getrennt durchgeführt. Aus den Nettoströmen wurde die elektrochemisch zugängliche Fläche A auf vier verschiedene Weisen berechnet, die dementsprechend A_1 , A_2 , A_3 beziehungsweise A_4 genannt wird.

Im einfachsten Fall wurde eine Approximation der Cottrell-Gleichung (7.2) an die i - t -Kurve (Abb. 7.2b) vorgenommen (A_2). Die Cottrell-Gleichung gilt streng nur für eindimensionale Diffusion an planaren Oberflächen. An den zylindrischen Drahtelektroden tritt zusätzlich radiale Diffusion auf. Aoki et al. stellten folgende Näherung für den diffusionskontrollierten Strom an stationären Mikrozyklinderelektroden auf (*Aoki-Gleichung*) [238]:⁴

$$i(t) = 2\pi \cdot l \cdot n \cdot F \cdot c^* \cdot D \left(\frac{r}{\sqrt{\pi D t}} + 0.422 - 0.0675 \cdot \log \left(\frac{Dt}{r^2} \right) \right. \\ \left. \pm 0.0058 \cdot (\log \left(\frac{Dt}{r^2} \right) - 1.47)^2 \right) \quad (7.3)$$

Dabei steht „ \pm “ für „+“ bei $\log \left(\frac{Dt}{r^2} \right) \geq 1.47$ und für „-“ bei $\log \left(\frac{Dt}{r^2} \right) < 1.47$, also für „-“ bei den hier verwendeten Elektroden. Die verwendeten Platindrähte sind unter Umständen bereits Makrozyylinder, an denen planare Diffusion überwiegt. Dennoch wurde obige Gleichung zusätzlich herangezogen, um deren Fläche zu bestimmen (A_1).

Alternativ zu diesen beiden nichtlinearen Approximationsverfahren kann das Problem durch Umstellung der Cottrell-Gleichung und entsprechender Auftragung linearisiert werden. Dazu wird entweder i gegen $1/\sqrt{t}$ aufgetragen und die Oberfläche aus der Geradensteigung berechnet (A_3 , Abb. 7.2c). Eine dritte Variante ist, das Produkt der Variablen i und \sqrt{t} gegen t aufzutragen, der y -Wert an jedem Punkt entspricht dann dem Produkt der Konstanten (A_4 , Abb. 7.2d). Für die Rechnung werden alle Konstanten mit Ausnahme von A zur Konstanten a zusammengefasst:

$$i(t) = \underbrace{\frac{\sqrt{D} F n c^*}{\sqrt{\pi}}}_a \times \frac{A}{\sqrt{t}} \quad (7.4)$$

Für die Diffusionskoeffizienten der beiden verwendeten Spezies existieren eine Vielzahl von Werten, die von 5.70×10^{-10} bis $7.05 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Hexacyanoferrat(II) in wässriger KCl-Lösung [239–242] und von 2.00×10^{-9} bis $2.64 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Ferrocen in Acetonitril mit

⁴(1) Die Schnittfläche (πr^2) des Drahtes wird in dieser Formel ignoriert, da sie als klein im Verhältnis zur Mantelfläche angenommen wird. Sie beträgt hier 1 bis 3 % der geometrischen Fläche.

(2) Es existieren noch weitere Approximationen, die im Ausblick (S. 124) besprochen werden. Die hier verwendete wurde ausgewählt, weil es sich um eine analytische Lösung handelt, die für einen großen Bereich der Radius:Länge-Verhältnisse gültig ist.

typischen Leitsalzen [165, 243–247] reichen. In dieser Arbeit wurde die jeweils jüngste Quelle verwendet, also $D_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6} = 6.40 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [241] und $D_{\text{Fc}} = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [165]. Daraus wurden $a_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6} = 12\,996 \text{ mAs}^{0.5}/\text{m}^2$ und $a_{\text{Fc}} = 25\,764 \text{ mAs}^{0.5}/\text{m}^2$ errechnet.

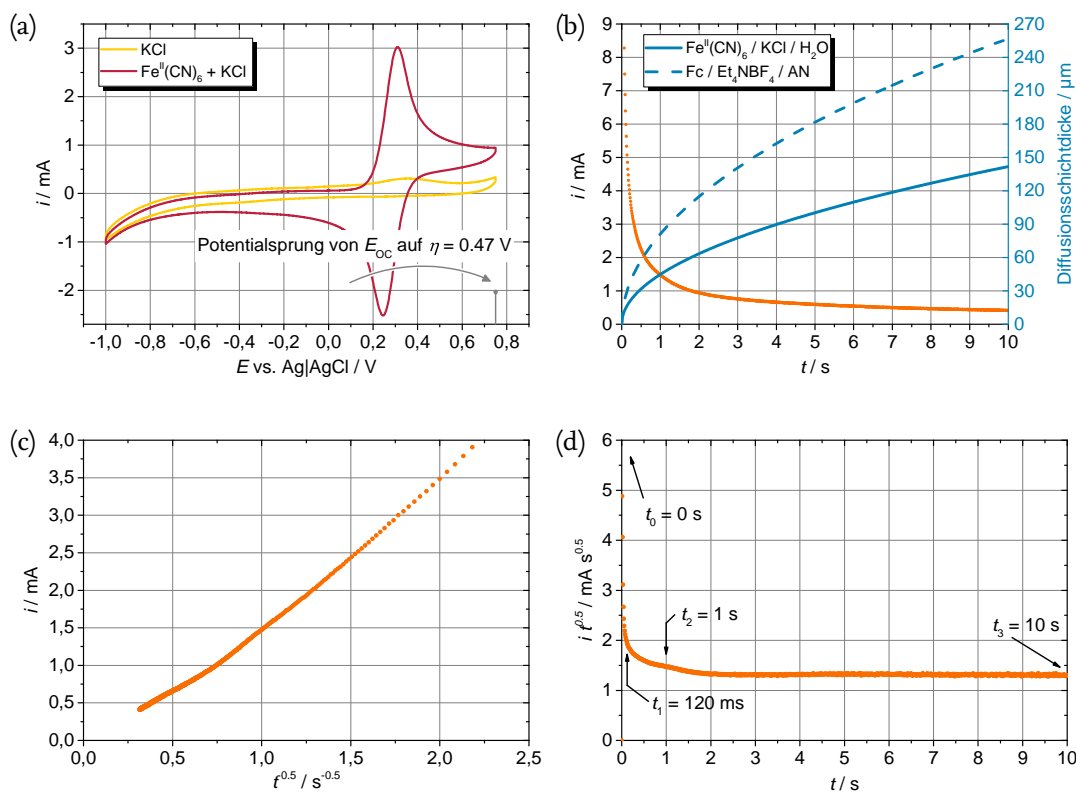


Abbildung 7.2.: Potentialsprungmethode zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (Elektrode G4000). (a) CV des Grundelektrolyten und von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. (b) i - t -Messkurve. In blau ist zusätzlich die nach Gleichung (7.1) berechnete Diffusionsschichtdicke für die beiden in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte aufgetragen. (c) Auftragung von i gegen $1/\sqrt{t}$. $m = A_3 \cdot a$ (d) Auftragung von $i\sqrt{t}$ gegen t . y -Wert = $A_4 \cdot a$. Die Bedeutung der Werte t_0 bis t_3 wird im Abschnitt *Parameter der Regressionsanalysen* (S. 119 f.) erläutert. Bei den orangen Kurven wurde der Grundstrom separat gemessen und subtrahiert.

7.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Potentialsprungmethode zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wurde auf sechs verschiedenen Scheibenelektroden und sechs Platindraht-Elektroden angewendet und jeweils die drei (bei Drähten: vier) verschiedenen Auswertungsmethoden angewendet. Auf dieser Basis werden die Methoden miteinander verglichen. Welche der Methoden allerdings der *Wahrheit* am nächsten kommt, kann nur ermittelt werden, wenn die Ergebnisse durch andere Methoden verifiziert werden. Die Messungen und Anpassungen („Fits“) sind in den Abbildungen 7.4 (Scheibenelektroden) und 7.5 (Drahtelektroden) wiedergegeben, die Ergebnisse in der Tabelle 7.2. In Tabelle 7.3 und Abbildung 7.7 sind die ermittelten Oberflächen auf ihre jeweilige geometrische Fläche bezogen, um die Elektroden untereinander besser vergleichen zu können.

Angelegtes Potential und Grundstromkorrektur

Wie hoch muss die Überspannung im Potentialsprungexperiment idealerweise sein? Dieser Frage wurde anhand der Elektroden G4000 und G8000 nachgegangen. Zu geringe Überspannungen können kinetische Limitationen nach sich ziehen, während bei zu hohem η die Gefahr besteht, dass zusätzliche Faraday'sche Ströme aufgrund von Elektrolytzersetzung auftreten. Beides kann im CV gut überprüft werden, indem ein Bereich ausgewählt wird, in dem Diffusionslimitation herrscht, aber das Onset-Potential oder etwaige Nebenproduktwellen nicht überschritten wurden (Abb. 7.2a, S. 114).

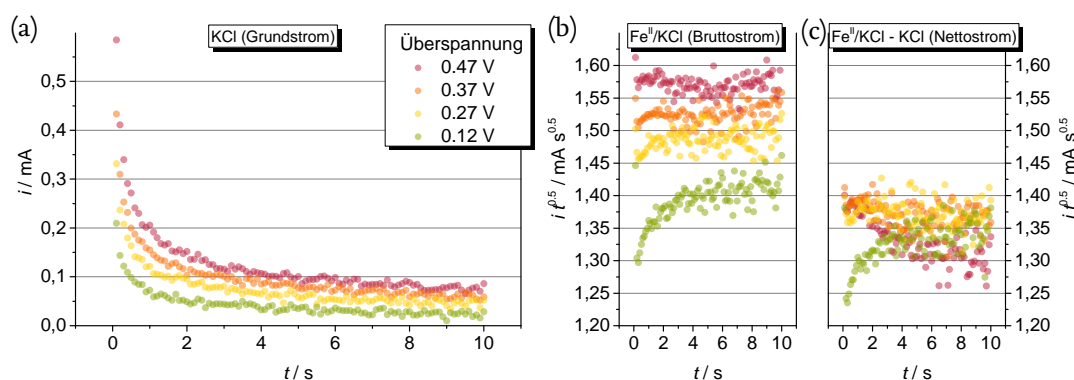


Abbildung 7.3.: Einfluss von angelegtem Potential und Grundstromkorrektur bei der Potentialsprungmethode (Elektrode G4000). (a) Grundströme von KCl bei verschiedenen Überspannungen. (b) Bruttoströme im $it^{-0.5}$ - t -Plot. (c) $it^{-0.5}$ - t -Plot nach Abzug der Grundströme (Nettoströme). Nach der Korrektur besteht kein systematischer Zusammenhang mehr zwischen angelegtem Potential und gemessener Oberfläche.

Darüber hinaus sind kapazitive Ströme potentialabhängig, wie Abbildung 7.3a zeigt. Das schlägt sich auch im $it^{-0.5}$ - t -Wert wieder. Die Bruttoströme der $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ -Oxidation steigen systematisch mit der Überspannung (Abb. 7.3b). Wird vor der Auftragung von $it^{-0.5}$ allerdings der bei entsprechendem Potential aufgezeichnete Grundstrom subtrahiert, besteht kein systematischer Zusammenhang mehr zwischen η und $it^{-0.5}$. Daraus folgt, dass die unterschiedlichen Bruttoströme im untersuchten Überspannungsbereich auf kapazitive Effekte zurückzuführen sind. Aus dem Vergleich der $it^{-0.5}$ -Werte in den Abbildungen 7.3b und 7.3c kann leicht ermittelt werden, dass die aus den Bruttoströmen berechnete elektrochemisch aktive Fläche im vorliegenden Fall um 5 bis 20 % höher ausfällt als diejenige aus den Nettoströmen.

Qualitative Ergebnisse

Abbildung 7.4 zeigt, worin die Vorteile und Schwächen der drei unterschiedlichen Auftragungen derselben Messdaten liegen. Während im i - t -Plot keine qualitativen Unterschiede zwischen den sechs Messungen zu sehen sind (Abb. 7.4a und 7.4b), sind im $it^{-0.5}$ -Plot zu kurzen Messzeiten hin bereits deutliche Abweichungen von einer Geraden auszumachen (Abb. 7.4c und 7.4d). Bei den Drahtelektroden zeigt sich das gleiche Bild (Abb. 7.5). In einer Auftragung von $it^{-0.5}$ gegen t können diese Abweichungen vom Cottrell-Verhalten sehr gut in einen Zusammenhang mit der Messzeit gebracht werden (Abb. 7.4e, 7.4f und 7.5d). Es sind zwei klar abzugrenzende Domänen auszumachen, in denen die Graphen unterschiedlich verlaufen: In den ersten Zehntelsekunden bis Sekunden ist im $it^{0.5}$ - t -Plot ein starker Anstieg oder Abfall

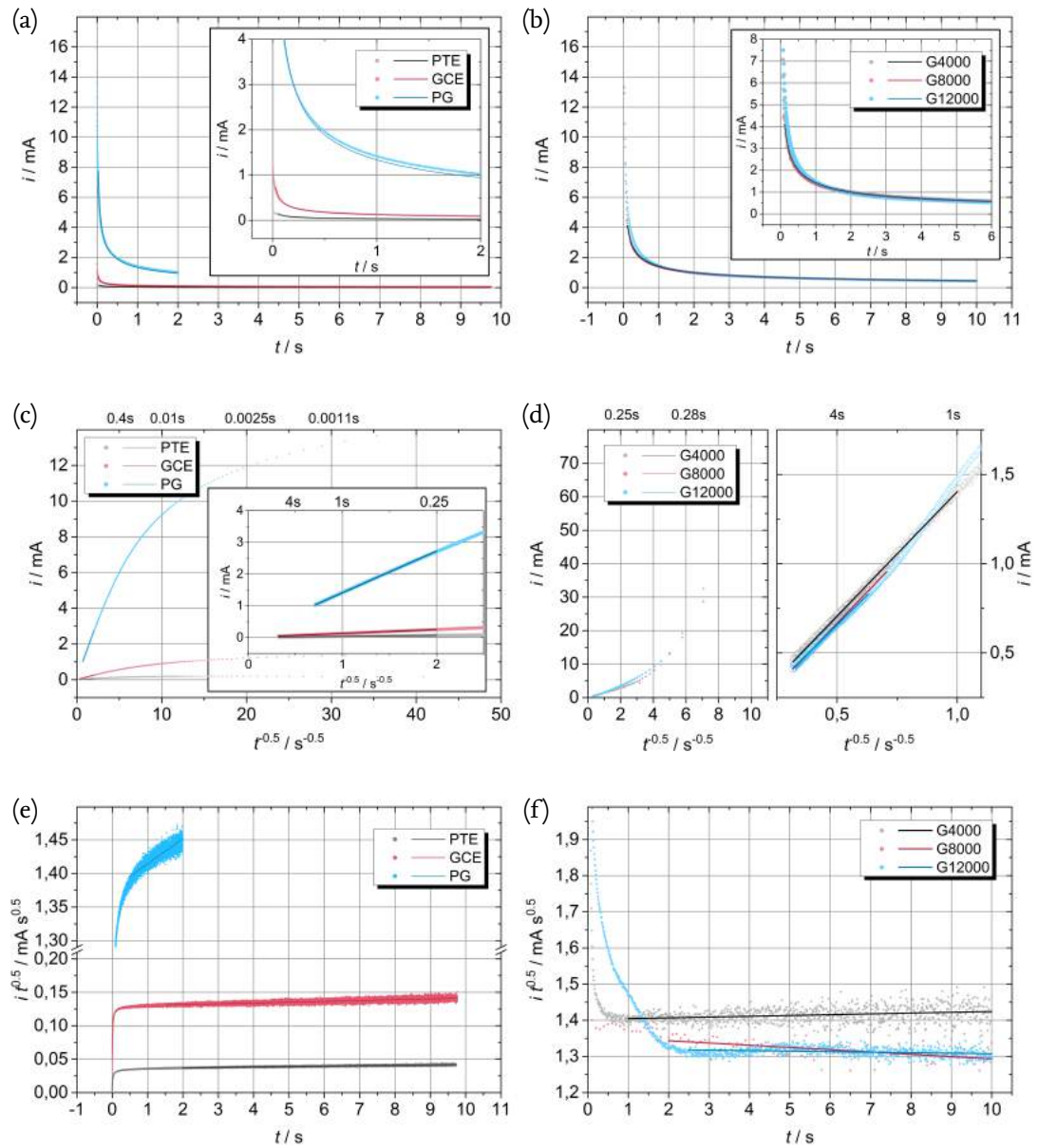


Abbildung 7.4.: Bestimmung der elektrochemisch zugänglichen Fläche verschiedener Scheibenelektroden mittels Potentialsprungmethode mit drei verschiedenen Auftragungen. (a), (c), (e): Platin- (PTE), Glaskohlenstoff- (GCE) und paraffinverdichtete Graphitelektrode (PG). (b), (d), (f): Unterschiedlich fein polierte Graphitelektroden. (a), (b): $i-t$ -Plot und nichtlinearer Fit im Bereich $t = t_1 \dots t_2$ zur Bestimmung von A_2 gemäß Formel (7.4). (c), (d): $i-t^{0.5}$ -Plot und Bestimmung von A_3 aus der Steigung einer Geraden im Bereich $t = t_2 \dots t_3$. (e), (f): $i-t^{0.5}-t$ -Plot und Bestimmung von A_4 aus dem y-Achsenabschnitt einer Geraden im Bereich $t = t_2 \dots t_3$. Eingebettete/zusätzliche Graphen unter der gleichen Ziffer zeigen Details derselben Daten.

Tabelle 7.2.: Elektrochemisch aktive Oberflächen 2: Ergebnisse der Regressionsanalysen.

Elektrode	Geometrie			Parameter			Aoki			i - t -Plot			i - $t^{-0.5}$ -Plot			$it^{-0.5}$ - t -Plot		
	r [mm]	l [mm]	A_{geom} [mm ²]	dt [ms]	t_1 [ms]	t_2 [s]	t_3 [s]	A_1 [mm ²]	R^2	$a \cdot A_2$ [mA s ^{0.5}]	A_2 [mm ²]	R^2	m [mA s ^{0.5}]	A_3 [mm ²]	R^2	$it^{-0.5}$ [mA s ^{0.5}]	A_4 [mm ²]	R^2
Scheibenelektroden																		
PTE	0.8		2.01	0.2	50	2	10			0.035	2.68	0.963	0.033	2.53	0.995	0.036	2.76	0.844
GCE	1.5		7.07	0.2	30	1.5	10			0.127	9.8	0.991	0.124	9.54	0.997	0.129	9.94	0.714
PG	5.0		78.5	0.2	30	0.5	2			1.34	103	0.984	1.33	102.3	1.000	1.38	105.9	0.861
G4000	5.0		78.5	10	120	1	10			1.43	110	0.997	1.40	107.4	0.998	1.40	107.9	0.063
G8000	5.0		78.5	100	200	2	10			1.36	105	0.998	1.40	107.7	0.997	1.36	104.3	0.372
G12000	5.0		78.5	10	200	2.5	10			1.45	112	0.963	1.32	101.4	0.998	1.32	101.7	0.061
Drahtelektroden																		
Pt-1	0.3	14	26.7	0.2	5	0.15	1.22	40.3	0.999	1.06	41.0	0.999	1.004	39.0	1.000	1.027	39.9	0.977
Pt-4	0.4	7.5	19.4	0.2	5	0.15	1.22	24.3	1.000	0.65	25.2	0.998	0.622	24.2	1.000	0.647	25.1	0.962
Pt-5	0.4	10	25.6	0.2	5	0.15	1.22	33.9	1.000	0.90	34.8	0.999	0.856	33.2	1.000	0.884	34.3	0.975
Pt-7	0.4	8.5	21.9	0.2	5	0.15	1.22	29.5	0.998	0.77	30.0	0.998	0.725	28.1	1.000	0.750	29.1	0.972
Pt-8	0.4	10	25.6	0.2	5	0.15	1.22	37.2	1.000	0.98	37.9	0.999	0.928	36.0	1.000	0.961	37.3	0.979
Pt-9	0.4	11.5	29.4	0.2	5	0.15	1.22	44.6	0.997	1.17	45.3	0.998	1.096	42.5	1.000	1.133	44.0	0.982

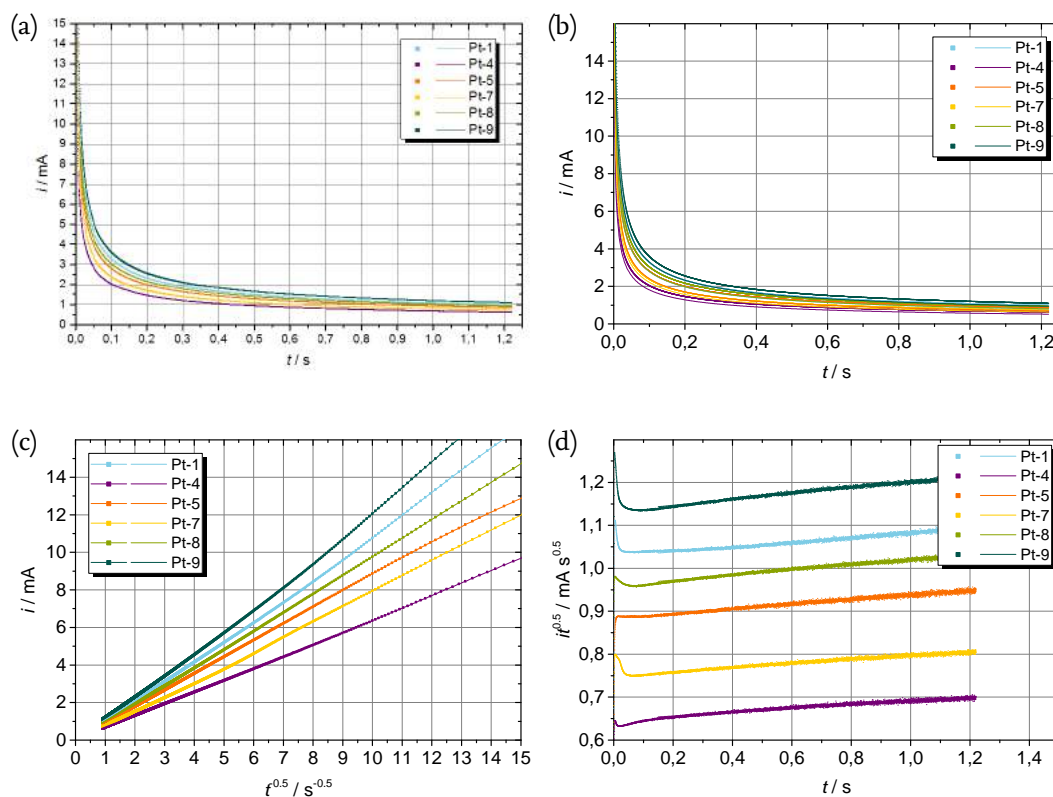


Abbildung 7.5.: Bestimmung der elektrochemisch zugänglichen Fläche an Platin-Drahtelektroden mittels Potentialsprungmethode mit vier verschiedenen Auftragungen. (a) i - t -Plot und Bestimmung von A_2 mittels Anpassung an die Formel von Aoki et al. (7.3) im Bereich $t = t_1 \dots t_2$. (b) i - t -Plot und Bestimmung von A_2 mittels Anpassung an die Cottrell-Gleichung (7.4) im Bereich $t = t_1 \dots t_2$. (c) i - $t^{-0.5}$ -Plot und Bestimmung von A_3 aus der Steigung einer Geraden im Bereich $t = t_2 \dots t_3$. (d) $it^{-0.5}$ - t -Plot und Bestimmung von A_4 aus dem y-Achsenabschnitt einer Geraden im Bereich $t = t_2 \dots t_3$.

zu verzeichnen (teils mit Vorzeichenwechsel (Drahtelektroden) oder schwankendem Verlauf (G12000)), welcher abrupt in einen Verlauf übergeht, der näherungsweise in eine Gerade mit geringer Steigung übergeht. PG bildet dazu eine Ausnahme, hier wurde die Messzeit zu kurz gewählt. An den kompakten, kommerziell erhältlichen Scheibenelektroden PTE und GCE ist der Übergang zwischen den beiden Domänen besonders deutlich, und sie weisen die geringsten Abweichungen vom Cottrell-Verhalten auf.

Der Verlauf der Messpunkte in der ersten Domäne unterscheidet sich je nach untersuchtem System deutlich: Bei den porösen Graphitelektroden sind die zu kleinen t -Werten gehörigen $it^{-0.5}$ -Werte größer als der Durchschnitt (Abb. 7.4d). Das steht im Einklang mit der mikroskopischen Interpretation, dass die experimentell bestimmte Oberfläche mit fortschreitender Messung kleiner wird (vgl. Absatz *Diffusionsschicht*, S. 109). Allerdings müsste der Effekt aufgrund der feineren Politur von G4000 über G8000 zu G12000 kontinuierlich geringer werden und sollte in schwächerer Form auch für PTE, GCE, die Drahtelektroden und insbesondere die in Eigenbau gefertigte PG-Elektrode zu beobachten sein. Dies ist nicht der Fall; im Gegenteil fallen die $it^{-0.5}$ -Werte bei den glatten Scheibenelektroden gegen $t = 0$ hin sogar steil

ab (Abb. 7.4c). Deswegen sind die Abweichungen bei kleinen Messzeiten wahrscheinlich eher Ausdruck nicht-faradayscher Effekte, die mit der Grundstromsubtraktion nicht vollständig eliminiert werden konnten.

Mit fortwährender Messzeit rauschen die Messungen stärker. Das ist einerseits den geringer werdenden Strömen, mehr noch aber dem zunehmenden Einfluss der spontanen Konvektion zuzuschreiben [248]. Die Graphitelektroden sind davon besonders betroffen sind, mögliche Gründe dafür sind die Bauweise oder ihre Größe.

Parameter der Regressionsanalysen

Die Herausforderung der Bestimmung der elektrochemischen Oberfläche mit der Potentialsprungmethode besteht darin, einen genügend großen i - t -Bereich zu identifizieren, der Cottrell-Verhalten aufweist, beziehungsweise störende Effekte zu unterdrücken. In Unkenntnis der Ursachen für die oben genannten Abweichungen wurden dazu die qualitativ bestimmten Zeitdomänen genutzt sowie andere qualitative Phänomene genutzt. Zu diesem Zweck werden drei Zeiten definiert, die für jede Messung individuell bestimmt wurden (tabelliert auf S. 117): t_1 bildet die untere Grenze des Bereichs, der für die nichtlinearen Anpassungen (also Aoki und i - t) verwendet wurde. t_2 markiert den Übergang von den *frühen* zu den *späten* Messzeiten und ist die untere Grenze für die linearen Anpassungen (i - $t^{-0.5}$ und $it^{-0.5}$ - t). t_3 ist der letzte Messpunkt und gleichzeitig obere Grenze aller Regressionsanalysen.

Lineare Anpassungen Lineare Fits sind nur in Bereichen mit konstanter Steigung sinnvoll. Der Beginn des linearen Verlaufs (t_2) wurde aus der Auftragung von $it^{-0.5}$ gegen t abgelesen und als untere Grenze gesetzt, in Abbildung 7.2d (S. 114) wird dies verdeutlicht. Die i - $t^{-0.5}$ -Daten wurden mit einer einfachen Geradengleichung angepasst. Bei strenger Befolgung der Cottrell-Gleichung müsste der Ursprung der Geraden festgehalten werden. Für PTE, GCE und PG wurde dies versuchsweise getan, mit dem Ergebnis, dass A_3 jeweils 40 %, 38 % bzw. 31 % größer ist als A_{geom} , im Vergleich zu 29 %, 27 % bzw. 23 % ohne Festlegung des Ursprungs. Im $it^{-0.5}$ - t -Plot verläuft die Abweichung vom Cottrell-Verhalten zwischen t_2 und t_3 annähernd linear, mit Ausnahme von PG. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass ihre Ursache zeitlich invariabel ist, das Messartfakt also (1) keine Veränderung der elektrochemisch aktiven Fläche widerspiegelt und (2) auch bei kurzen Messzeiten vorhanden, aber überlagert ist. Diese Annahmen flossen in die quantitative Auswertung der $it^{-0.5}$ - t -Kurven dergestalt ein, dass die $it^{-0.5}$ -Werte als y-Achsenabschnitt einer linearen Anpassung aller *späten* Messwerte abgelesen wurden. Als Alternativen zu diesem Verfahren wurden der Mittelwert der einbezogenen Messpunkte oder der Messwert bei t_3 in Betracht gezogen. Mathematisch betrachtet wurden mit den o.g. Verfahren für die Ermittlung von A_3 und A_4 unterschiedliche Abweichungen von der Cottrell-Gleichung zugelassen, die wie folgt als Korrekturterme (rot) mit den Konstanten c_3 (y-Achsenabschnitt) bzw. c_4 (Steigung) eingehen:

$$i(t) = \frac{a \cdot A}{\sqrt{t}} + c_3 \quad (7.5)$$

$$i(t) = \frac{a \cdot A}{\sqrt{t}} + c_4 \cdot \sqrt{t} \quad (7.6)$$

Nichtlineare Anpassungen In den ersten Milli- bis Zehntelsekunden der Messung sind die Abweichungen vom Cottrell-Verhalten extrem. Um einen sinnvollen Ausgleich zwischen dem

Ausschluss dieser Daten und dem Einbezug des exponentiellen Abfalls in die nichtlineare Anpassung an die Cottrell- bzw. Aoki-Gleichung zu erzielen, wurde zunächst der gesamte Datenbereich mit an die Cottrell-Gleichung angepasst. Die Auftragung der Residuen der Regression gegen t ergaben stets folgenden Verlauf (teilweise mit umgekehrtem Vorzeichen): Die Messwerte der ersten Millisekunden wiesen stets sehr große negative Residuen auf, die mit der Messzeit rasch kleiner wurden, das Vorzeichen wechselten, ein Maximum durchliefen und gemäßigt wieder abfielen (Abb. 7.6). Um die großen Residuen zu vermeiden und eine reproduzierbare Auswertungsroutine zu gewährleisten, wurde dieses Maximum der Residuen als t_1 gesetzt, der unteren Grenze der in die nichtlinearen Anpassungen einbezogenen Messzeiten.⁵ Bei der Anpassung der Messdaten der Drahtelektroden an die Aoki-Formel ergab die Residuenanalyse qualitativ und quantitativ das gleiche Bild, sodass kein gesondertes t_1 bestimmt wurde.

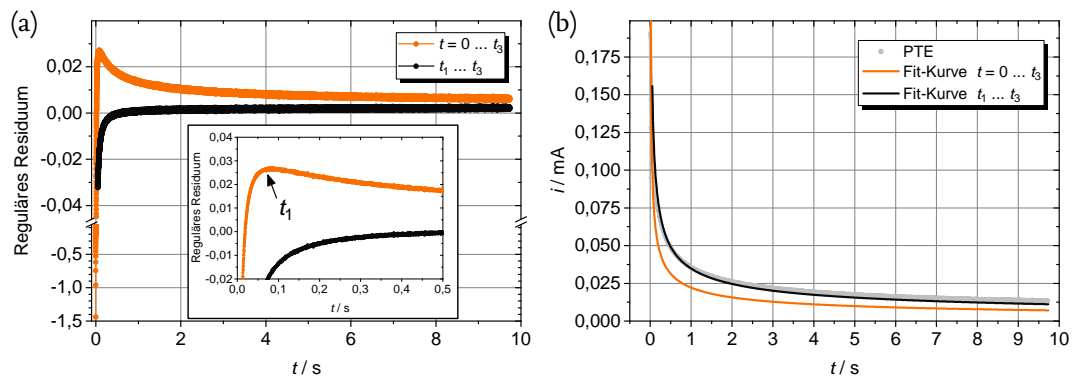


Abbildung 7.6: (a) Bestimmung von t_1 anhand der Residuen der nichtlinearen Anpassung am Beispiel von PTE. Aus einer Anpassungen des gesamten Datenbereichs wird das lokale Maximum der Residuen bestimmt und als t_1 gesetzt. Die Residuen der Anpassung von t_1 bis t_3 sind ebenfalls gezeigt. (b) Die Ausgleichskurve von $t_1 \dots t_3$ schmiegt sich besser an die Messdaten an als diejenige von $t = 0 \dots t_3$.

Quantitative Ergebnisse

Die Parameter und Ergebnisse der Regressionsanalysen sind auf Seite 117 tabelliert. Auf die Angabe der Standardfehler wurde verzichtet, da diese in allen Fällen $<1\%$ waren. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist jeweils >0.96 , nur bei der linearen Anpassung der $it^{-0.5}$ - t -Daten der Scheibenelektroden ist die Qualität (teilweise deutlich) geringer. Für einen Vergleich der Ergebnisse zwischen den Elektroden ist eine Normierung auf die geometrische Fläche sinnvoll (Tab. 7.3 und Abb. 7.7). Dabei ist zu beachten, dass die Bestimmung von A_{geom} eine zusätzliche Fehlerquelle darstellt. Während der relative Fehler von bei den Scheibenelektroden aufgrund der industriellen Fertigung der Elektroden bzw. Halbzeuge (Graphitstäbe) $<2\%$ betragen dürfte, kann er bei den Drahtelektroden leicht 10% betragen.⁶

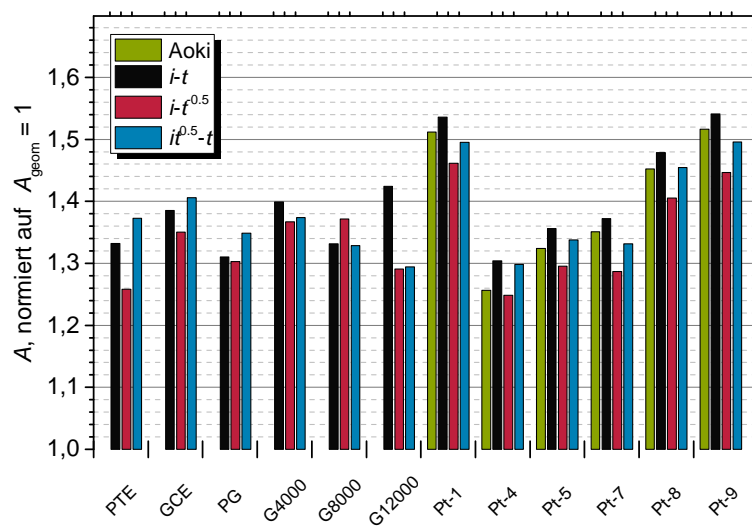
Elektrodenmaterial Die gemessenen Flächen sind um 25 bis 54 % größer als A_{geom} , im Mittelwert bei den Scheibenelektroden um 35 % und bei den Drahtelektroden um 40 %. Dabei gilt es zu beachten, dass beide Messreihen in unterschiedlichen Medien durchgeführt wurden. Das schränkt die Vergleichbarkeit stark ein, denn die berechnete Fläche ist proportional zu \sqrt{D} .

⁵Alternativ hätte auch eine gewichtete Regressionsanalyse durchgeführt werden können.

⁶Zugrunde gelegt wurden eine Ungenauigkeit von $\pm 1\%$ bei den Radien und $\pm 1\text{ mm}$ bei den Drahtlängen.

Tabelle 7.3.: Elektrochemisch aktive Oberflächen 1: Parameter und Abweichungen von A_{geom} .

	Aoki	$i-t$	$i-t^{-0.5}$	$it^{-0.5}-t$
	ΔA_1	ΔA_2	ΔA_3	ΔA_4
Elektrode	[%]	[%]	[%]	[%]
Scheibenelektroden				
PTE		33	26	37
GCE		39	35	41
PG		31	30	35
G4000		40	37	37
G8000		33	37	33
G12000		42	29	29
Drahtelektroden				
Pt-1	51	54	46	50
Pt-4	26	30	25	30
Pt-5	32	36	30	34
Pt-7	35	37	29	33
Pt-8	45	48	41	45
Pt-9	52	54	45	50

**Abbildung 7.7.:** Übersicht der mittels Potentialsprungmethode bestimmten Elektrodenoberflächen. Die Flächen sind auf $A_{\text{geom}} = 1$ normiert.

Die publizierten Werte für die Diffusionskoeffizienten streuen so stark, dass die mittlere Abweichung von A_{geom} bei den Scheibenelektroden tatsächlich zwischen 21 und 35 % und bei den Drahtelektroden zwischen 36 und 43 % liegt.⁷ Der in Abbildung 7.7 sichtbare Trend, dass die elektrochemisch aktive Fläche bei den Drahtelektroden im Mittel stärker von der geometrischen Fläche abweicht als dies bei den Scheibenelektroden der Fall ist, ist demnach nicht signifikant. Die Oberflächen der Platindrähte streuen allerdings stärker. Gründe dafür sind wahrscheinlich die vielen Dellen im weichen Platindraht, von denen einige mit bloßem Auge sichtbar sind. Die stärkere Streuung kann zusätzlich mit den o.g. unterschiedlichen Messungenauigkeiten von A_{geom} erklärt werden.

Rauigkeit der Elektroden PG, G12000, G8000 und G4000 sind baugleiche handgefertigte Elektroden, die so behandelt wurden, dass sie eine in dieser Reihenfolge zunehmende Rauigkeit der Oberfläche aufwiesen, was mittels konfokaler Lasermikroskopie bestätigt wurde.⁸ Das spiegelt sich nicht in den Ergebnissen wider. Lediglich die $it^{-0.5}$ - t -Plots zeigen diesen Trend, das allein ist nicht aussagekräftig. Die Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit waren demnach zu gering, um mit der Potentialsprungmethode erfasst werden zu können.

Einfluss der Auswertungsmethode In allen Fällen außer G8000 weicht die aus dem $i-t^{-0.5}$ -Plot bestimmte Fläche am geringsten von der geometrischen Fläche ab. Bei den Scheibenelektroden folgt der Einfluss der Auswertungsmethode ansonsten keiner Systematik. Bei den Drahtelektroden hingegen gibt es die Tendenz, dass $A_3 < A_1 < A_4 < A_2$, die sich sogar quantifizieren lässt: Behält man Elektrode Pt-4 als Ausreißer außen vor, so ist das Verhältnis $A_3 : A_1 : A_4 : A_2$ gleich $1 : 1.12 \pm 0.06 : 1.13 \pm 0.04 : 1.21 \pm 0.04$. Diese Regelmäßigkeit ist ein Indiz dafür dass die Potentialsprungmethode konsistente Ergebnisse liefert, und die stärkere Streuung der Ergebnisse bei den Drahtelektroden auf die schwierige Ermittlung von A_{geom} zurückzuführen ist. Damit wäre ein wichtiges Ziel erreicht, nämlich Elektrodengrößen besser ins Verhältnis setzen zu können, als dies mit geometrischer Vermessung möglich ist.

Vergleich mit anderen Methoden Die elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode PTE wurde im Rahmen des Forschungspraktikums von Mathias Piescheck mittels LSV an der rotierenden Scheibenelektrode ermittelt [170]. Dazu wurden in einer Lösung aus 1.29 mol l^{-1} Ferrocen in 0.5 mol l^{-1} $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{Acetonitril}$ Gleichstromvoltammogramme mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} bei Rotationsgeschwindigkeiten von 200 bis 3200 rpm in 200 rpm-Intervallen aufgenommen. Die Grenzströme wurden in die Levich-Gleichung (3.4) eingesetzt. Die aus allen Messungen gemittelte elektrochemisch aktive Oberfläche betrug 3.074 mm^2 , überstieg die A_{geom} also um 53 %.⁹ Die größere Abweichung kann darauf zurückgeführt werden, dass die RDE nicht ideal zentrisch rotierte, sondern sichtbar in der Achse verkippt war und damit effektiv eine größere Fläche überstrich [170].¹⁰

⁷Für diese Rechnung wurden aus den Quellen [165, 239–242, 246, 247] jeweils die extremen Werte für die Diffusionskoeffizienten verwendet, und zwar $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 7.05 \times 10^{-6} \text{ [240]}$ bzw. $5.70 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [241]}$ sowie $D_{\text{Fc}} = 2.40 \times 10^{-5} \text{ [247]}$ bzw. $2.21 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [246]}$.

⁸Igor Schmidt und Christopher Moss haben die Elektroden mikroskopiert.

⁹In [170] ist $A_{\text{RDE}} = 2.619 \text{ mm}^2$ angegeben, allerdings unter Verwendung von $D_{\text{Fc}} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [245]}$ und $\nu = 4.484 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [174, 175]}$. Für diese Arbeit wurde A_{RDE} neu berechnet, mit den in dieser Arbeit konsistent verwendeten Werten $D_{\text{Fc}} = 2.10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [165]}$ und $\nu = 4.536 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ [173]}$.

¹⁰Bei der Bestimmung von Elektrodenoberflächen unter Konvektion muss beachtet werden, dass die Diffusionsschicht mit zunehmendem Massentransport dünner wird und auf diese Weise kleinere Unebenheiten als im ungerührten Fall zur experimentell bestimmten Oberfläche beitragen. Unter den hier verwendeten Messbedingungen

Fazit

Aus dem Mittel zum Zweck, die elektrochemisch aktiven Elektrodenoberflächen schnell und reproduzierbar bestimmen zu können, erwuchs aus der Zusammenarbeit mit Igor Schmidt und Christopher Moss, welche der gleichen Frage mit anderen Methoden nachgingen, eine kleine Studie zur Anwendung der Potentialsprungmethode. Leider fehlte letztlich die Zeit, um die Methode bis zur Anwendungsreife im Labor zu entwickeln. Viele Fragen bleiben offen, nicht zuletzt diejenige, welche der vielen Messergebnisse denn nun tatsächlich die elektrochemisch aktive Fläche widerspiegeln. Dennoch konnten einige wichtige Schlüsse für den Weg dorthin gezogen werden:

1. Die Unterschiede der publizierten Diffusionskoeffizienten sind so groß, dass deren verschiedentliche Verwendung zu Differenzen der berechneten Elektrodenflächen von mehr als 10 % führen kann. Die sorgfältige Auswahl und Angabe von D sowie der unverarbeiteten Fit-Ergebnisse ist daher geboten. In dieser Arbeit wurden jeweils die jüngsten publizierten Daten verwendet.
2. Die Aufnahme und Subtraktion der Grundstromkurve ist bei porösen Elektroden unerlässlich, bei glatten Elektroden empfiehlt sie sich.
3. Es wurden Messpunktdichten zwischen 10 Pkt/s und 5000 Pkt/s verwendet. Im Verlauf der Auswertung erschien es sinnvoll, im Bereich des mit bloßem Auge sichtbar exponentiellen Abfalls einige hundert Datenpunkte zu haben. Je nach Elektrodengröße und Messlösung sind das etwa 100 Pkt/s ($dt = 10$ ms).
4. Die Auftragung von $it^{-0.5}$ gegen t eignet sich gut, um schnell festzustellen, ob und zu welchen Zeiten Cottrell-Verhalten vorliegt. Für die quantitative Auswertung der i - t - und i - $t^{-0.5}$ -Plots können nur diese Bereiche sinnvoll ausgewertet werden. Bei der Anpassung der unverarbeiteten Daten (i , t) an die Cottrell-Gleichung muss hingegen der steile Stromabfall einbezogen werden. Allerdings kann es auch hier sinnvoll sein, die Messpunkte der ersten Millisekunden nicht zu verwenden, wenn die Residuen der nichtlinearen Regressionsanalyse dort sehr viel größer sind als an den anderen Messpunkten. Ein Vorgehen hierfür wurde vorgeschlagen.
5. Die Eingrenzung der Messdaten auf diejenigen Bereiche, die nur Cottrell-Verhalten zeigen, ist schwierig, da die Regressionsanalysen darauf empfindlich reagieren. In extremen Fällen kann eine Verschiebung der Grenze (t_1) eine Veränderung der berechneten Oberfläche um mehr als 10 % nach sich ziehen. Das gilt insbesondere für die nichtlinearen Anpassungen.
6. Kompakte, kommerziell erhältliche Scheibenelektroden zeigen am ehesten ideales Verhalten und eignen sich daher am Besten für die Frühphase der Methodenentwicklung.
7. Eine Eliminierung oder besseres Verständnis der nicht-faradayschen Ströme könnte die Methode entscheidend verbessern.

(Acetonitril, $\omega \leq 2500$ rpm) beträgt δ_{RDE} mindestens $10 \mu\text{m}$ [1, S. 339], bezogen auf die Potentialsprungmethode entspricht dies $t \geq 50$ ms (vgl. Abb. 7.2b). Das bedeutet, dass die mittels RDE-Messungen und Chronoamperometrie bestimmten Werte für die aktive Oberfläche vergleichbar sein müssten, und die Abweichungen eher auf die nicht-zentrische Rotation als auf die Hydrodynamik an sich zurückzuführen sind.

Ausblick Zukünftige Arbeiten sollten an dem letzten Punkt ansetzen. Außerdem erscheint eine Auseinandersetzung mit anderen Erweiterungen der Cottrell-Gleichung als der von Aoki et al. sinnvoll. Die aktuellste Approximation für i - t -Kurven an zylindrischen Elektroden stammt von Bienasz [249]. Ihre Anwendung setzt Programmierkenntnisse voraus, ist aber nach eigenen Angaben genauer als die in dieser Arbeit verwendete Aoki-Formel. Für den Stromabfall an Scheibenelektroden haben Shoup und Szabo eine vielfach verwendete Näherung aufgestellt, mit welcher unter Anderem der hier verwendete Diffusionskoeffizient für Ferrocen bestimmt wurden [250]. Diese gilt allerdings nur für $4Dt/r^2 > 1$, bei den hier verwendeten Makroelektroden also im wenig sinnvollen Zeitfenster $t > 5$ min. Laut Bienasz [249] stammt die genaueste analytische Approximation eines chronoamperometrischen Experiments von Szabo et al., aber diese wurde nicht für die hier verwendeten Elektrodengeometrien hergeleitet [251]. Amatore et al. klären den Einfluss der *spontanen Konvektion* und beziehen diese in die Simulation von i - t -Kurven an Makroelektroden ein [248]. Damit ließen sich eventuell die in dieser Arbeit vielfach beobachteten positiven Steigungen im $it^{-0.5}$ - t -Plot erklären. In Verbindung mit der Verifizierung der Ergebnisse durch andere Methoden (darüber geben Trasatti und Petrii einen guten Überblick [252]) könnte die Potentialsprungmethode dann zu einem schnellen Werkzeug für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Elektroden entwickelt werden.

8 Fazit

Sechs Jahre Forschung für den Aufbau einer BODIPY-basierten Flussbatterie an der TU Braunschweig, ohne diese erfolgreich betrieben zu haben – das ist *ein* Fazit dieser Arbeit. Demgegenüber stehen eine funktionierende Triiodid-RFB, neue und neu erprobte Methoden und Apparate, Ergebnisse in den Bereichen Membranen und Elektroden sowie Erkenntnisse zu den Nebenreaktionen – ein reicher Erfahrungsschatz, den diese Arbeit bestmöglich zu dokumentieren versucht. Die einzelnen Kapitel schlossen jeweils mit einer kritischen Einordnung der Ergebnisse ab, nun also der Blick nach vorn.

Die Erforschung von Alternativen zu Vanadium als *dem* Element für Flussbatterien wächst rasant. Gleichzeitig mehren sich die Rufe nach einer stärker gerichteten Forschung, die sich an der anvisierten großtechnischen Anwendung als Energiespeicher für erneuerbare Energien orientieren. Dazu gehören die Forderungen, Kosten von vornherein zu bedenken [55, 64, 253], höhere Energiedichten [17] oder langlebige Materialien zu priorisieren [55], sich auf Einziespeies-Systeme zu konzentrieren [90] und im nicht-wässrigen Bereich das elektrochemische Fenster besser auszunutzen [17, 64] sowie die Leitsalzmenge zu reduzieren [64]. Ich würde noch hinzufügen: die Prinzipien der Grünen Chemie stärker berücksichtigen [254], was den wässrigen Systemen in den meisten Fällen wahrscheinlich den Vorzug geben würde. Um aus der riesigen Zahl potentieller Redoxspezies die richtigen zu finden, müssen die Experimente mit computergestützten Suchen verzahnt werden [67, 68, 70, 71, 255, 256], und/oder Hochdurchsatzverfahren in die elektrochemischen Labors Einzug halten, wie dies in anderen Feldern bereits der Fall ist [257]. In diesem anwendungsorientierten Forschungsumfeld scheint der Platz für die Konzeptstudien, welche bislang den Großteil der RFB-Literatur jenseits der VRFB ausmachen, kleiner zu werden.

Das gesteigerte Forschungsinteresse wird Arbeit erleichtern und Spezialisierung ermöglichen. In der Einleitung wurde dargelegt, dass für die Erforschung eines nicht-wässrigen Redoxelektrolyten alle Komponenten der Flussbatterie untersucht werden müssen, und diese Arbeit folgt dieser Maßgabe. Hierfür wurden Kompromisse hinsichtlich der Untersuchung der einzelnen Komponenten eingegangen: Die Membrancharakterisierungen beschränkten sich auf die Ermittlung des Membranwiderstands, der Permeabilität und der scheinbaren Ionenaustauschkapazität, die ersten beiden scheinen auch im Rückblick eine sinnvolle Auswahl zu sein. Mehr Zeit hätte hingegen den verschiedenen Lösungsmitteln, Leitsalzen und Elektroden gewidmet werden sollen. Die Elektrolyse-Cyclovoltammetrie und Experimente mit der rotierenden Scheibenelektrode tragen hingegen deutlich weniger zum Verständnis der BODIPY-Elektrolyse bei als ursprünglich erhofft. Beide wurden allerdings mit der Aussicht auf die Untersuchung einer deutlich größeren Zahl BODIPY-Derivate entwickelt und hätten dort ihren Nutzen gegebenenfalls stärker ausspielen können. Ähnliches gilt für die Potentialsprungmethode: Obwohl für die Einordnung der Redoxspezies an sich nachrangig, kann sie im elektrochemischen Labor zur genaueren Alternative zur Cyclovoltammetrie avancieren, wenn es darum geht, die Elektrodenfläche, die Konzentration der Redoxspezies, deren Diffusionskoeffizienten

oder die Äquivalenzzahlen zu bestimmen. Mittlerweile gibt es in der Literatur deutlich mehr Beispiele, welche die Konstruktion einer Messzelle samt kompatibler Membran, Lösungsmittel und Leitsalz deutlich erleichtern, sodass die Untersuchung der Redoxspezies bei Bedarf stärker in den Vordergrund gerückt werden kann. Wei et al. schlagen zum Beispiel die Kombination LiTFSI/Dimethoxyethan als gegenüber Radikalen besonders stabile Kombination vor [26].¹ Im Bereich Membranen zeichnet sich bereits eine Spezialisierung ab [22, 218, 219, 253], bei den Elektroden wird das erst dann der Fall sein, wenn einige Redoxspezies in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften deutlicher als bisher gegenüber den anderen herausstechen.

Im Zuge der Spezialisierung gewinnen innovative Methoden für die Untersuchung von Redoxelektrolyten an Bedeutung. Dabei geht es zum einen darum, bereits beschriebene Apparate und Methoden im eigenen Labor zu etablieren und die Anwendung und Reproduzierbarkeit soweit zu verbessern, dass die Übertragung in andere Labors erleichtert wird. Beispiele dafür sind die Potentialsprungmethode (Kapitel 7), oder die potentialstabile Quasireferenzelektroden (Kapitel 2), die von Mathias Piescheck weiterentwickelt wurden [124]. Zum anderen sind neue (Auswertungs-)methoden gefragt, mit denen schnell und zuverlässig zwischen elektrochemischer Quasireversibilität und chemischer Irreversibilität unterschieden werden kann. Damit verbunden ist die Frage, wie die umfangreich beschriebene analytische Elektrochemie für Aussagen über die Bulk-Elektrolyse herangezogen werden kann (vgl. Kapitel 3.7) [25].

Das wachsende Forschungsumfeld bietet also nach wie vor zahlreiche Möglichkeiten für Einzelkämpfer_innen, sich an der Erforschung von Redox-Flow-Batterien zu beteiligen. Um anwendungsrelevante Redoxelektrolyte zu finden, empfiehlt sich aber die Zusammenarbeit zwischen Menschen mit Expertise auf den Gebieten Elektrochemie, Synthese und theoretischer Chemie.

Wie sähe demnach die Herangehensweise an die gleiche Fragestellung heute, knapp 3½ Jahre nach Beginn des Promotionsvorhabens, aus? Auf die Kompromisse bei den Untersuchungen sowie verstärkte Zusammenarbeit wurde oben bereits eingegangen. Dem ist hinzuzufügen, dass der Aufwand, eine Durchflusszelle zu entwickeln, sich erst im späteren Verlauf der Forschung zu lohnen scheint. Geteilte Batch-Zellen sind für einfache Lade-Entlade-Versuche völlig ausreichend und in hinsichtlich Handhabung deutlich überlegen. Dann bliebe mehr Zeit, sich der Chemie der Redoxelektrolyte und einem Vorhaben zu widmen, das für diese Promotion geplant war, aber nicht mehr umgesetzt werden konnte:

*Auf den [...] gesammelten Erfahrungen aufbauend sollen BODIPY-Derivate entwickelt werden, welche intrinsisch leitfähig und intrinsisch flüssig sind. Damit ließe sich das sonst übliche Lösungsmittel einsparen und eine Flussbatterie bauen, deren Energiedichte die bislang veröffentlichten Ansätze deutlich übertrifft.*²

Aus dem Exposé für mein Promotionsvorhaben, 14.01.2013.

Dem zum Trotz: Die grundlegende Forschung bietet zum Glück die Möglichkeit, den engen, von der anvisierten Anwendung gesteckten Rahmen zu verlassen. Dafür stehen die als Ex-

¹In dieser Arbeit wurde DME aufgrund seiner Fruchtbarkeitsschädigenden Wirkung und der Reaktion mit Dichtungen ausgeschlossen (vgl. Kapitel 4.)

²Mittlerweile wurde über intrinsisch leitfähige beziehungsweise intrinsisch flüssige Redoxelektrolyte berichtet. Dies wurde entweder durch ionische Funktionalisierung der Redoxspezies [80, 112, 258], Copolymerisation redoxaktiver Verbindungen mit ionischen Einheiten [91] oder durch Funktionalisierung ionischer Flüssigkeiten [218] erreicht. Dmello et al. fordern diese Entwicklung aus der Kostenperspektive [64].

kurse markierten Weiterentwicklungen elektrochemischer Methoden und die funktionierende Triiodid-Redox-Flow-Batterie. Der ursprüngliche Plan, BODIPY-1 als Anolyten und I_3^-/I_2 als Katholyten einzusetzen, wurde verworfen als klar wurde, dass sich Triiodid für die Konstruktion einer robusten Ein-Spezies-Flussbatterie eignet. Deren vertiefte Untersuchung beförderte den Zusammenhang zwischen stöchiometrischen Faktoren und einer konzentrationsabhängigen Zellspannung von Redox-Flow-Batterien mit nicht-stöchiometrischen Redoxelektrolyten zutage, der auch für andere Systeme gilt (Kapitel 3.6) [183].

A Anhang

A.1. Analysedaten

A.1.1. Fraktion 1: BODIPY-1

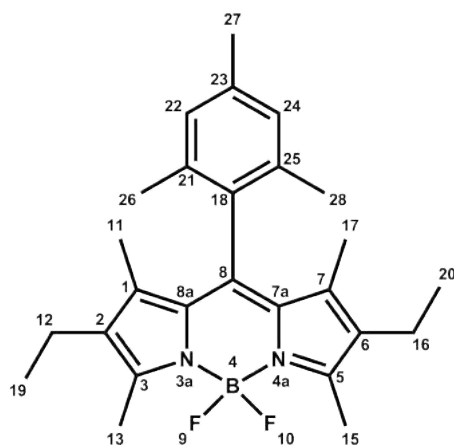


Abbildung A.1.: Strukturformel von Fraktion 1.

DC: $R_f = 0.95$ (Pentan:Ethylacetat 8:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.99 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, $\text{H}_{19,20}$), 1.29 (s, 6 H, $\text{H}_{11,17}$), 2.09 (s, 6 H, $\text{H}_{26,28}$), 2.30 (q, $J = 7.5$ Hz 4 H, $\text{H}_{12,16}$), 2.34 (s, 3 H, H_{27}), 2.53 (s, 6 H, $\text{H}_{13,15}$), 6.94 (s, 2 H, $\text{H}_{22,24}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.5 (2 C, $\text{C}_{11,17}$), 12.5 (2 C, $\text{C}_{13,15}$), 14.7 (2 C, $\text{C}_{19,20}$), 17.1 (2 C, $\text{C}_{12,16}$), 19.6 (2 C, $\text{C}_{26,28}$), 21.2 (1 C, C_{27}), 128.8 (2 C, $\text{C}_{22,24}$), 129.9 (2 C, $\text{C}_{2,6}$), 131.8 (1 C, C_{18}), 132.3 (2 C, $\text{C}_{7a,8a}$), 135.2 (2 C, $\text{C}_{21,25}$), 137.5 (2 C, $\text{C}_{1,7}$), 138.3 (1 C, C_{23}), 139.9 (1 C, C_8), 153.2 (2 C, $\text{C}_{3,5}$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -146.4 (q, $J_{\text{BF}} = 33$ Hz, 2 F, $\text{F}_{9,10}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.06 (t, $J_{\text{BF}} = 33$ Hz, 1 B, B_4).

MS (ESI): $m/z = 445.3$ (24, $[\text{M} + \text{Na}]^+$), 423.3 (34, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 422.4 (92, $[\text{M}]^+$), 407.4 (100, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$).

IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1535$ (s), 1474 (s), 1315 (s), 1184 (s),

Tabelle A.1.: C-H-Kopplungen, die im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR von Fraktion 1 (BODIPY-1) bestimmt wurden. $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen wurden dem HSQC-Spektrum entnommen und sind mit „ \odot “ markiert. Die Zahlen geben an, über wie viele Bindungen die entsprechende Kerne koppeln, sie beziehen sich auf die Signale im HMBC-Spektrum.

$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H}$												
#	→	22	24	13	15	27	12	16	26	28	11	17	19	20
↓	[ppm]	6.94	6.94	2.53	2.53	2.34	2.30	2.30	2.09	2.09	1.29	1.29	0.99	0.99
19	14.7												\odot	
20	14.7													\odot
11	10.5										\odot			
17	10.5											\odot		
26	19.6	3							\odot					
28	19.6		3							\odot				
12	17.1						\odot						2	
16	17.1							\odot						2
27	21.2	3	3			\odot								
13	12.5			\odot			4							
15	12.5				\odot			4						
22	128.8	\odot	3			3			3					
24	128.8	3	\odot			3				3				
2	129.9										3			
6	129.9											3		
18	131.8	3	3						3	3				
7a	132.3				4			4				3		5
8a	132.3			4			4				3		5	
21	135.2								2					
25	135.2									2				
1	137.5						3				2			
7	137.5							3				2		
23	138.3					2								
8	139.9													
3	153.2			2			3						4	
5	153.2				2			3						4

A.1.2. Fraktion 2: Dimer

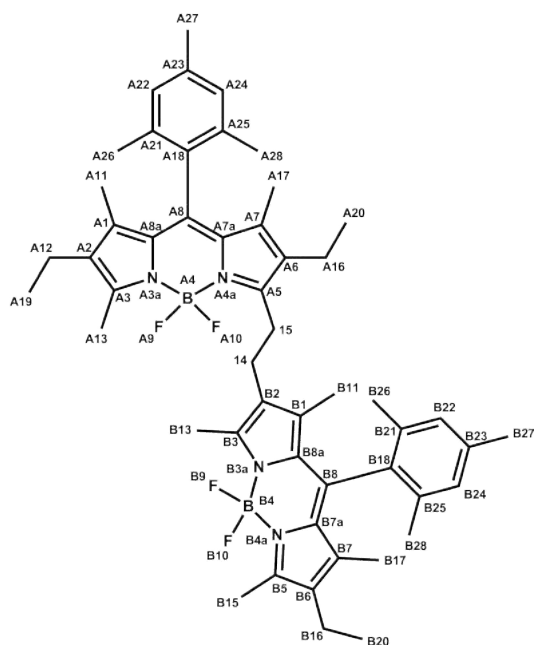


Abbildung A.2.: Vermutliche Strukturformel von Fraktion 2.

DC: $R_f = 0.81$ (Pentan:Ethylacetat 8:1).

^{11}B -NMR (128 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.15 (m, 1 B, $\text{B}_{\text{A4},\text{B4}}$).

MS (ESI): $m/z = 421.3$ (50, $[\text{M}]^+$), 851.5 (100, $[\text{M}_2 + \text{Na} + \text{CH}_3]^+$), 1257.6 (48, $[\text{M}_3 - (\text{CH}_3)_2 + \text{Na}]^+$), 1271.5 (53, $[\text{M}_3 - \text{CH}_3 + \text{Na}]^+$).¹

¹M = BODIPY-1

A.1.3. Fraktion 3: Acetonitril-Addukt

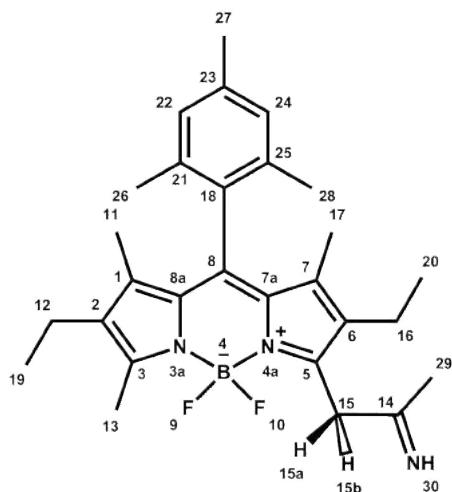


Abbildung A.3.: Strukturformel von Fraktion 3.

DC: $R_f = 0.46$ (Pentan:Ethylacetat 8:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.96 (t, $J = 7.9$ Hz, 3 H, H_{20}), 0.98 (t, $J = 7.9$ Hz, 3 H, H_{19}), 1.28 (s, 3 H, H_{17}), 1.30 (s, 3 H, H_{11}), 1.96 (s, 3 H, H_{30}), 2.06 (s, 6 H, $\text{H}_{26,28}$), 2.31 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H, H_{16}), 2.33 (s, 3 H, H_{27}), 2.45 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H, H_{12}), 2.54 (s, 3 H, H_{13}), 4.64 (s, 1 H, H_{15a}), 4.65 (s, 1 H, H_{15b}), 6.43 (s, 1 H, H_{30}), 6.93 (s, 2 H, $\text{H}_{22,24}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.6 (1 C, C_{17}), 10.8 (1 C, C_{11}), 12.8 (1 C, C_{13}), 14.5 (1 C, C_{19}), 15.4 (1 C, C_{20}), 16.8 (1 C, C_{16}), 17.1 (1 C, C_{12}), 19.6 (2 C, $\text{C}_{26,28}$), 21.2 (1 C, C_{27}), 23.5 (1 C, C_{29}), 33.5 (1 C, C_{15}), 129.0 (2 C, $\text{C}_{22,24}$), 129.9 (1 C, C_6), 131.3 (1 C, C_2), 131.4 (1 C, C_{18}), 132.2 (1 C, C_{7a}), 133.9 (1 C, C_{8a}), 134.9 (2 C, $\text{C}_{21,25}$), 137.5 (1 C, C_7), 138.7 (1 C, C_{23}), 140.0 (1 C, C_1), 141.7 (1 C, C_8), 148.5 (1 C, C_5), 156.7 (1 C, C_3), 169.2 (1 C, C_{14}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -134.0 (q, $J_{\text{BF}} = 33$ Hz, 2 F, $\text{F}_{9,10}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.06 (t, $J_{\text{BF}} = 33$ Hz, 1 B, B_4).

MS (ESI): $m/z = 401.4$ (37, $[\text{M} - \text{CH}_3 - 2 \text{CH}_3\text{CN} - \text{BF}_2]^+$), 421.5 (28, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 502.3 (100, $[\text{M} - 2 \text{H} + 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$), 503.3 (30, $[\text{M} - \text{H} + 2 \text{CH}_3\text{CN}]^+$), 908.5 (27, $[\text{M} + (\text{CH}_3\text{CN}) + \text{Na}]^+$).²

IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1670$ (m, C=N), 1535 (s), 1474 (s), 1319 (s), 1261 (s), 1184 (s),

²M = BODIPY-1

Tabelle A.2.: C-H-Kopplungen, die im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR von Fraktion 3 (BODIPY-Acetontril-Addukt) bestimmt wurden. $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen wurden dem HSQC-Spektrum entnommen und sind mit „ \odot “ markiert. Die Zahlen geben an, über wie viele Bindungen die entsprechende Kerne koppeln, sie beziehen sich auf die Signale im HMBC-Spektrum. Schwache Signale sind in Klammern gesetzt.

$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H}$															
#	→	22	24	30	15a	15b	13	16	27	12	26	28	29	11	17	19	20
↓	[ppm]	6.93	6.93	6.43	4.65	4.64	2.54	2.45	2.33	2.31	2.06	2.06	1.96	1.30	1.28	0.98	0.96
17	10.6														\odot		
11	10.8													\odot			
13	12.8						\odot										
19	14.5									2						\odot	
20	15.4							2									\odot
16	16.8							\odot									2
12	17.1									\odot						2	
26	19.6	3									\odot						
28	19.6		3									\odot					
27	21.2	3	3						\odot								
29	23.5												\odot				
15	33.5				\odot	\odot							(4)		(5)		
22	129.0	\odot	3						3		3						
24	129.0	3	\odot						3			3					
6	129.9														3		
2	131.3													3			
18	131.4	3	3								3	3					
7a	132.2				4	4		4							3		5
8a	133.9						4			4				3			
21	134.9										2	4					
25	134.9										4	2					
7	137.5							3							2		
23	138.7								2								
1	140.0									3				2			
8	141.7																
5	148.5				2	2		3							4		
3	156.7						2			3				4			
14	169.2			(2)	2	2							2				

A.1.4. Fraktion 4: BF₂-freies BODIPY-1

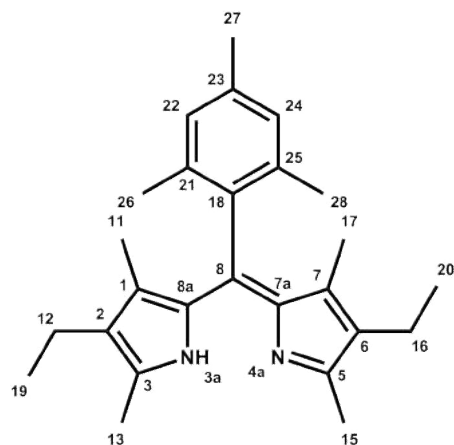


Abbildung A.4.: Vermutliche Strukturformel von Fraktion 4.

DC: $R_f = 0.05$ (Pentan:Ethylacetat 8:1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, H_{19,20}), 1.33 (s, 6 H, H_{11,17}), 2.09 (s, 6 H, H_{26,28}), 2.35 (q, $J = 7.5$ Hz 4 H, H_{12,16}), 2.35 (s, 3 H, H₂₇), 2.57 (s, 6 H, H_{13,15}), 6.93 (s, 2 H, H_{22,24}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.9 (2 C, C_{11,17}), 12.6 (2 C, C_{13,15}), 14.5 (2 C, C_{19,20}), 17.2 (2 C, C_{12,16}), 19.9 (2 C, C_{26,28}), 21.3 (1 C, C₂₇).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -150.3 (s, BF₄⁻), -150.4 (s, BF₄⁻).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -0.68 (s, BF₄⁻).

MS (ESI): $m/z = 375.4$ (100, [M - BF₂]⁺), 376.5 (26, [M - BF₂ - H]⁺).³

³M = BODIPY-1

A.2. Platin-Drahtelektroden

Alle Oberflächen in der Dissertation beziehen sich auf das B-Ende.

Die Flächen sind geometrische Flächen.

#	Foto	Kennzeichnung	Ø	A Länge Fläche	B Länge Fläche
					
1		1 Ring	0.6 mm	6,50 mm 12,5 mm ²	Ca. 12 mm 22,9 mm ²
2		2 Ringe	0.8 mm	9.0 mm 24,2 mm ²	7.6 mm 19,6 mm ²
3		3 Ringe	0.6 mm	3.2 mm 9,0 mm ²	14.8 mm 28,2 mm ²
4		4 Ringe	0.8 mm	7.2 mm 18,6 mm ²	7.7 mm 19,9 mm ²
5		5 Ringe	0.8 mm	8.6 mm 22,1 mm ²	10.1 mm 25,9 mm ²
6		1 Ring + 1 Längsstrich (Kreuz)	0.8 mm	7.4 mm 19,1 mm ²	8.8 mm 22,6 mm ²
7		Längsstrich	0.8 mm	7.1 mm 18,3 mm ²	8.3 mm 21,4 mm ²
8		Ohne. Keine Blaseneinschlüsse	0.8 mm	8.1 mm 20,9 mm ²	10.0 mm 25,6 mm ²
9		Ohne. Viele Blaseneinschlüsse	0.8 mm	5.3 mm 17,3 mm ²	11.5 mm 29,4 mm ²
10		6 schmale Ringe	0.8 mm	6.9 mm 21,3 mm ²	9.0 mm 23,1 mm ²

Abbildung A.5.: Platin-Drahtelektroden.

A.3. MATLAB-Skripte

README.txt

```

README
This is version 0.2

How to import and process RDE data from EC-Lab

1) EC-Lab: Extract loops
2) EC-Lab: Export as text (EC-Lab text format, .mpt)
3) Matlab: Run TUBScolors
4) Matlab: Run ECvariables, (modify variables redox, E0, c0, strFiles, strName,
   fileindex first!)
5) Matlab: Run importE('FILENAME_loop0.mpt') % include PATH
6) Matlab: Run importI('FILENAME_loop0.mpt')
7) Matlab: Run importI('FILENAME_loop1.mpt')
:
8) Matlab: Run importI('FILENAME_loopxy.mpt')
9) Matlab: Run kouteckylevich (modify data000 in STEP I of the script first!)

ALTERNATIVELY
Modify and run 'importBatch' in Matlab for steps 5 to 8

```

TUBScolors.m

```

%% TUBSCOLORS defines the colors of the TU Braunschweig corporate
   identity. This is version 0.2.

%% Colors for graphs
tubsRGB = [
    0    0    0 % 1 Schwarz
  113   28   47 % 2 Dunkelrot
  190   30   60 % 3 TU Braunschweig Rot
  225  109    0 % 4 Orange
  255  200   42 % 5 Gelb
  172  193   58 % 6 Hellgruen
  109  131    0 % 7 Gruen
    0   83   74 % 8 Dunkelgruen
    0   63   87 % 9 Dunkelblau
    0  122  155 % 10 Blau
  102  180  211 % 11 Hellblau
  138   48  127 % 12 Hellviolett
    81   18   70 % 13 Violett
    76   24   48 % 14 Dunkelviolett
    51   51   51 % 15 Grau 80%
  102  102  102 % 16 Grau 60%
  153  153  153 % 17 Grau 40%
  204  204  204 ] ;% 18 Grau 20%

```

```
tubsColors = tubsRGB / 255; % convert colors to matlab-readable RGB
colors = [tubsColors(1,:); tubsColors(3,:); tubsColors(4,:);
          tubsColors(5,:); tubsColors(6,:); tubsColors(7,:); tubsColors
          (8,:); tubsColors(10,:); tubsColors(12,:); tubsColors(14,:);
          tubsColors(2,:); tubsColors(9,:);]; % more contrasting color
          range
```

ECvariables.m

```
%ECVARIABLES Generates common constants and variables for
    electrochemistry
%   This is version 0.4

%% Constants
global F R
F = 96485; %Faraday constant [C mol-1]
R = 8.314; %Gas constant [J K-1 mol-1]

%% Reaction
global redox E0 z c0 c0SI
redox = 0; %1=reduction 0=oxidation
% E0 = 0; %formal potential [V]
% Reduktion BODIPY-1: -1.62
% Reduktion BODIPY-1: 0.65
E0 = ones(10,1) * 0.65; % each LSV can have its own formal
    potential value, define E0 as column vector for this
z = 1; %equivalence number
c0 = 0.01082; %bulk concentration [mol l-1]
c0SI = c0 * 1000; %bulk concentration [mol m-3]

%%Experimental conditions
global area areaSI T
area = 0.0268; %electrode area [cm2]
areaSI = area / 10000; %%electrode area [m2]
T = 298; %temperature [K]

%% Rotating disc electrode
global v vSI etaValues rpm fitafel strFiles strName fileindex
%kinematic viscosity of acetonitrile at 298K:
% 4.484e-7 m2 s-1 (http://www.ddbst.de/en/EED/PCP/VSK\_C3.php)
% 4.5361e-7 m2 s-1 Manabu et al. doi: 10.1021/ac00096a024
vSI = 4.5361e-7; %kinematic viscosity [m2 s-1] %at 298 K
v = vSI * 10000; %kinematic viscosity [cm2 s-1] %at 298 K
```



```

%overpotential values for which the analysis is performed (column
  vector) [V]
etaValues = [ 0.001 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05 ]; % max 8
  values, or add colors
% % maximum eta: R*T / (z*F), i.e. 26 mV/z
fitafel = 6; % number of the smallest n overpotential values to be
  included in Tafel fit
rpm = [ 100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600 ; 700 ; 800 ; 900 ; 1000
  ]; %rotation speeds of the RDE (column vector) [min^-1]

strFiles = '0x';
strName = 'BODIPY-1';
fileindex = '009-';

```

importBatch.m

```

%IMPORTBATCH Runs batch import on multiple loops of EC-lab data
%   This is version 0.1

global data
data = [];
Eimport('E:\Doktorarbeit\Daten\I - Iod\2016-03-23\I_113_I-
  _5_04_LSV_loop0.mpt');
Iimport('E:\Doktorarbeit\Daten\I - Iod\2016-03-23\I_113_I-
  _5_04_LSV_loop0.mpt');
Iimport('E:\Doktorarbeit\Daten\I - Iod\2016-03-23\I_113_I-
  _5_04_LSV_loop1.mpt');
Iimport('E:\Doktorarbeit\Daten\I - Iod\2016-03-23\I_113_I-
  _5_04_LSV_loop2.mpt');

```

importE.m

```

function importE = importfile(filename, startRow, endRow)
%IMPORTFILE Import numeric data from a text file as a matrix.
%   IMPORTE = IMPORTFILE(FILENAME) Reads data from text file
  FILENAME for
%   the default selection.
%
%   IMPORTE = IMPORTFILE(FILENAME, STARTROW, ENDROW) Reads data
  from rows
%   STARTROW through ENDROW of text file FILENAME.
%
% Example:
%   data = importfile('data.mpt', 4, 1408);
%   This is version 0.1

```

```
%% Initialize variables.
delimiter = '\t';
if nargin<=2 % ignore first 3 rows if no startRow endRow is given
    startRow = 4;
    endRow = inf;
end

%% Read columns of data as strings:
% For more information, see the TEXTSCAN documentation.
formatSpec = '%s%s%s%s%s%s%s%s%s%s%s%[\n\r]';

%% Open the text file.
fileID = fopen(filename,'r');

%% Read columns of data according to format string.
% This call is based on the structure of the file used to generate
    this
% code. If an error occurs for a different file, try regenerating
    the code
% from the Import Tool.
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, endRow(1)-startRow(1)+1, '
    Delimiter', delimiter, 'HeaderLines', startRow(1)-1, '
    ReturnOnError', false);
for block=2:length(startRow)
    frewind(fileID);
    dataArrayBlock = textscan(fileID, formatSpec, endRow(block)-
        startRow(block)+1, 'Delimiter', delimiter, 'HeaderLines',
        startRow(block)-1, 'ReturnOnError', false);
    for col=1:length(dataArray)
        dataArray{col} = [dataArray{col};dataArrayBlock{col}];
    end
end

%% Close the text file.
fclose(fileID);

%% Convert the contents of columns containing numeric strings to
    numbers.
% Replace non-numeric strings with NaN.
raw = repmat({''},length(dataArray{1}),length(dataArray)-1);
for col=1:length(dataArray)-1
    raw(1:length(dataArray{col}),col) = dataArray{col};
end
```

```

numericData = NaN(size(dataArray{1},1),size(dataArray,2));

for col=[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]
    % Converts strings in the input cell array to numbers. Replaced
    % non-numeric
    % strings with NaN.
    rawData = dataArray{col};
    for row=1:size(rawData, 1);
        % Create a regular expression to detect and remove non-
        % numeric prefixes and
        % suffixes.
        regexstr = '(?<prefix>.*?)(?<numbers>([-]*(\d+[\.]*)
            +[\,]{0,1}\d*[eEdD]{0,1}[-+]*\d*[i]{0,1})|([-]*(\d
            +[\.]*)*[\,]{1,1}\d+[eEdD]{0,1}[-+]*\d*[i]{0,1}))(?<
            suffix>.*)';
        try
            result = regexp(rawData{row}, regexstr, 'names');
            numbers = result.numbers;

            % Detected commas in non-thousand locations.
            invalidThousandsSeparator = false;
            if any(numbers=='.'');
                thousandsRegExp = '^(\d+?(\.\d{3})*)\,(\d+)$';
                if isempty(regexp(thousandsRegExp, '.', 'once'));
                    numbers = NaN;
                    invalidThousandsSeparator = true;
                end
            end
            % Convert numeric strings to numbers.
            if ~invalidThousandsSeparator;
                numbers = strrep(numbers, '.', '');
                numbers = strrep(numbers, ',', '.');
                numbers = textscan(numbers, '%f');
                numericData(row, col) = numbers{1};
                raw{row, col} = numbers{1};
            end
        catch me
        end
    end
end

%% Create output variable
global import

```

```
importE = cell2mat(raw);
import = cell2mat(raw);

%% Write to A
global A
A(:,1) = import(:,7) %;
```

importl.m

```
function importE = importfile(filename, startRow, endRow)
%IMPORTFILE Import numeric data from a text file as a matrix.
%   IMPORTE = IMPORTFILE(FILENAME) Reads data from text file
%   FILENAME for
%   the default selection.
%
%   IMPORTE = IMPORTFILE(FILENAME, STARTROW, ENDROW) Reads data
%   from rows
%   STARTROW through ENDROW of text file FILENAME.
%
% Example:
%   data = importfile('data.mpt', 4, 1408);
%   This is version 0.1

%% Initialize variables.
delimiter = '\t';
if nargin<=2 % ignore first 3 rows if no startRow endRow is given
    startRow = 4;
    endRow = inf;
end

%% Read columns of data as strings:
% For more information, see the TEXTSCAN documentation.
formatSpec = '%s%s%s%s%s%s%s%s%s%s%s%[\n\r]';

%% Open the text file.
fileID = fopen(filename, 'r');

%% Read columns of data according to format string.
% This call is based on the structure of the file used to generate
% this
% code. If an error occurs for a different file, try regenerating
% the code
% from the Import Tool.
```

```

dataArray = textscan(fileID, formatSpec, endRow(1)-startRow(1)+1, '
    Delimiter', delimiter, 'HeaderLines', startRow(1)-1, '
    ReturnOnError', false);
for block=2:length(startRow)
    frewind(fileID);
    dataArrayBlock = textscan(fileID, formatSpec, endRow(block)-
        startRow(block)+1, 'Delimiter', delimiter, 'HeaderLines',
        startRow(block)-1, 'ReturnOnError', false);
    for col=1:length(dataArray)
        dataArray{col} = [dataArray{col};dataArrayBlock{col}];
    end
end

%% Close the text file.
fclose(fileID);

%% Convert the contents of columns containing numeric strings to
    numbers.
% Replace non-numeric strings with NaN.
raw = repmat({''},length(dataArray{1}),length(dataArray)-1);
for col=1:length(dataArray)-1
    raw(1:length(dataArray{col}),col) = dataArray{col};
end
numericData = NaN(size(dataArray{1},1),size(dataArray,2));

for col=[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]
    % Converts strings in the input cell array to numbers. Replaced
        non-numeric
    % strings with NaN.
    rawData = dataArray{col};
    for row=1:size(rawData, 1);
        % Create a regular expression to detect and remove non-
            numeric prefixes and
        % suffixes.
        regexstr = '(?<prefix>.*?)(?<numbers>([-]*(\d+[\.]*)
            +[\,]{0,1}\d*[eEdD]{0,1}[-+]*\d*[i]{0,1})|([-]*(\d
            +[\.]*)*[\,]{1,1}\d+[eEdD]{0,1}[-+]*\d*[i]{0,1}))(<
            suffix>.*)';
        try
            result = regexp(rawData{row}, regexstr, 'names');
            numbers = result.numbers;

            % Detected commas in non-thousand locations.
            invalidThousandsSeparator = false;

```

```

        if any(numbers=='.');
            thousandsRegExp = '^\\d+?(\\.\\d{3})*\\,{0,1}\\d*$';
            if isempty(regexp(thousandsRegExp, '.', 'once'));
                numbers = NaN;
                invalidThousandsSeparator = true;
            end
        end
    end
    % Convert numeric strings to numbers.
    if ~invalidThousandsSeparator;
        numbers = strrep(numbers, '.', '');
        numbers = strrep(numbers, ',', '.');
        numbers = textscan(numbers, '%f');
        numericData(row, col) = numbers{1};
        raw{row, col} = numbers{1};
    end
    catch me
    end
end
end

%% Create output variable
global import
importE = cell2mat(raw);
import = cell2mat(raw);

%% Write additional columns to A
global A columns
columns = size(A,2); % determine how many columns A already has
A(:,( columns+1 )) = import(:,8); % add 8th column (I/mA) to A

```

kouteckylevich.m

```

%KOUTECKYLEVICH Koutecky-Levich analysis of linear sweep
    voltammograms
%      recorded at rotating disc electrodes of different scan
    rates.
%      This is version 0.6

%% GLOBAL EXTERNAL INPUT VARIABLES AND CONSTANTS [unit]
% % define with ECvariables.m
%(   derived variables in brackets   )
%   area      electrode area [cm^2]
%   areaSI    electrode area [m^2]
%   c0        bulk concentration [mol l^-1]

```

```

%( c0SI    bulk concentration [mol l-1]    )
% E0      formal potential [V]
% eta     overpotential values for which the analysis is
performed (column vector) [V]
% fitafel number of overpotential values to be included in Tafel
analysis
% F      Faraday constant [96485 C mol-1]
% R      Gas constant [8.314 J K-1 mol-1]
% redox   1=reduction 0=oxidation
% rpm     rotation speeds of the RDE (column vector) [min-1]
% T       Temperature [K]
% v       kinematic viscosity [cm2 s-1]
%( vSI     kinematic viscosity [m2 s-1] )
% z       equivalence number
% % define with TUBScolors.m
% colors   color table of selected colors (Matlab format)
% tubsColors TU Braunschweig color scheme (Matlab format)
% tubsRGB   TU Braunschweig color scheme (RGB format)
%% LOCAL EXTERNAL INPUT VARIABLES [unit]
% redox    1=Reduktion 0=Oxidation

%% EXTERNAL OUPUT VARIABLES [unit]
%( derived variables in brackets  )
% il       limiting current [A]
% ik       kinetic limiting current [A]
% j0       exchange current density [mA cm-2]
% j0SI     exchange current density [A m-2]
% DLevich diffusion coefficient obatined from limiting currents (
column vector) [cm2 s-1]
% DLevichSI diffusion coefficient (column vector) [m2 s-1]
% alpha    transfer coefficient
% k0       standard rate constant [cm s-1]
% k0SI     standard rate constant [m s-1]
% kf       heterogeneous rate constant of the forward reaction at
overpotentials given in eta [cm s-1] (column vector)
% kfSI     heterogeneous rate constant of the forward reaction [m
s-1]
% kb       heterogeneous rate constant of the backward reaction at
overpotentials given in eta [cm s-1] (column vector)
% kbSI     heterogeneous rate constant of the backward reaction [m
s-1]
% Rct      area resistance [Ohm cm2]
% RctSI    area resistance [Ohm m2]
% DELTA    reversibility parameter [s0.5 cm-2]

```

```

%% INTERNAL VARIABLES
clear A B C
% A      data matrix [E/V and i/mA]
% Aerror  standard deviation of Amean
% Amean   mean values of all measurements
% B      (transposed) reduced data matrix
% Berror  absolute errors of B
% C      reciprocal transposed data matrix
% data    input data
% etaValues  eta values input by the user
% eta     overpotential values, corrected for oxidation and
reduction,
% respectively
% Eta     eta values for linear regression (matrix) [V]
% ETA     overpotential values for each measurement (matrix) [V]
% fig     current figure
% fitKL      intercepts and slopes of Koutecky-Levich plot
% fitKL_error  errors of fitKL
% fitKL_error2  some error
% fitLevich  slope of Levich line (limiting currents) [s0.5
A-1]
% i        temporary variable for increments
% ikLOGerror  error of LOG10(ik-1) for error bars in Tafel
plot
% ind      temporary variable for indexing
% j        temporary variable for increments
% k        temporary variable for increments
% L        temporary logical matrix
% n        number of overpotential values entered
% N        number of measurements
% q        temporary variable for Tafel plot (matrix)
% strInput  some text (string)
% strOutput  some text (string)
% r        number of rotational speeds entered
% rad      rotational angular frequencies (column vector) [s-1]
% rad1     square root of rotational angular frequencies (column
vector) [s-0.5]
% rad2     reciprocal of square root of rotational angular
frequencies (column vector) [s0.5]
% RAD2     rad2 for linear regression (matrix) [s0.5]
% Tafel    y-intercept and slope of Tafel plot
% x        temporary variable for plots (columns vector)
% y        temporary variable for plots (matrix)

```



```
% win      axes variable

%% Prepare figure(s)
% figure('Color','g','PaperType','uslegal');
clearvars win

% three figures
% figure('Name',strFiles,'NumberTitle','off','PaperPositionMode','
    auto','PaperType','tabloid')

% fig=figure('Name',strFiles);
% four figures
% figure(1)
win(1) = subplot(3,2,[1,2]);
win(2) = subplot(3,2,[3,4]);
win(3) = subplot(3,2,5);
win(4) = subplot(3,2,6);
% four figures
% figure(1)
% win(1) = subplot(5,2,[1,2,3,4]);
% win(2) = subplot(5,2,[5,6,7,8]);
% win(3) = subplot(5,2,9);
% win(4) = subplot(5,2,10);
% six figures
% figure(1)
% win(1) = subplot(3,3,[1,2]);
% win(2) = subplot(3,3,[4,5]);
% win(3) = subplot(3,3,[7,8]);
% win(4) = subplot(3,3,3);
% win(5) = subplot(3,3,6);
% win(6) = subplot(3,3,9);

set(win,'Nextplot','add') %// set this for all axes in variable win

%% STEP I - Import data and create A
A(:, :, 1) = data0x1; %change name of "dataxy" according to input
    data
A(:, :, 2) = data0x2; %change name of "dataxy" according to input
    data
A(:, :, 3) = data0x3; %change name of "dataxy" according to input
    data
N = size(A,3); % number of measurements

% A(1:3, :, :) = []; %delete first 2 rows (usually unuseable data)
```

```

Amean = mean(A,3); % mean values of A
Aerror = std(A,0,3) ./ Amean; % relative error of A, normalized to
    N-1

% % A(:,1,:) = A(:,1,:) - E0; %subtract ONE formal potential (E0
    must be a scalar)

r = length(rpm); %length of rpm
ETA = ones(length(Amean),r); %preallocation
for k = 1:r %subtract DIFFERENT formal potentials (E0 must be a
    vector)
    ETA(:,k) = Amean(:,1) - E0(k);
end;

A(:,1,:) = []; %delete potential values
Amean(:,1,:) = []; %delete potential values
Aerror(:,1,:) = []; %delete potential values

% RESULT of STEP I:
% ETA contains eta/V, A contains i(E)/mA

%% STEP II - create B
switch(redox) %switch between of reduction and oxidation
    case 1 %reduction:
        eta = -etaValues;
    case 0 %oxidation:
        eta = etaValues;
    otherwise
        fprintf('Invalid value for variable redox');
end;

n = length(eta); %length of eta
B = ones(n,r); %preallocation
Berror = B; %preallocation
for i = 1:r
    switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part
        of BV-equation and evaluate alpha
    case 1 %reduction:
        for k = 1:n; %identification of rows which
            match the eta values entered
            L = ETA(:,i) >= eta(k); %compares eta with
                overpotential values

```

```

        ind = find(L,1,'last'); %extracts the first
            occurence of >0 inside L
        B(k,:) = Amean(ind,:); %adds the identified row to
            B
        Berror(k,:) = Aerror(ind,:); %adds the identified
            row to Berror
    end
    case 0 %oxidation:
        for k = 1:n; %identification of rows which
            match the eta values entered
            L = ETA(:,i) >= eta(k); %compares eta with
                potential values
            ind = find(L,1,'first');%extracts the first
                occurence of >0 inside L
            B(k,:) = Amean(ind,:); %adds the identified row to
                B
            Berror(k,:) = Aerror(ind,:); %adds the identified
                row to Berror
        end
    otherwise
        fprintf('Invalid value for variable redox');
    end;
end;

B = B'; %transpose first two dimensions of B. Physically, this
    corresponds to transferring the data from the potential to the
    rotatrional speed domain (crucial step in KL-analysis)

% Berror(:,1) = []; %delete potential values from Berror
Berror = Berror'; %transpose first two dimensions of Berror.
    Physically, this corresponds to transferring the data from the
    potential to the rotatrional speed domain (crucial step in KL-
    analysis)
% RESULT of STEP II:
    % columns of B contain i(rpm)/mA
    % columns of Berrors contain absolute errors of i(rpm)/mA
%% STEP III - plot i-E-curves
% Plot i-E-curves
for i=1:r
    plot(win(1),ETA(:,i),Amean(:,1:end),'--','Color',tubsColors
        (5,:)) % mean curve of all measurements (= base of further
            evaluation)
    plot(win(1),ETA(end,1),Amean(end,1:end),'.','MarkerSize',20,'
        Color',tubsColors(5,:)) % mean value of last values

```

```

        highlighted
end;

for j=1:N %N = number of measurements
    for i = 1:r      %plot all columns of A against ETA
        plot(win(1),ETA(:,i),A(:,i,j),'-','Color',(tubsColors(15,:)+
            (1 - tubsColors(15,:))/2 .* (j-1) .* (1/(N-1))))
        subplot(win(1)) % refer to window 1
    end;
    for k = 1:n      %plot values of Koutecky-Levich plot into i-E-
        curves (highlight)
        plot(win(1),eta(k),B(:,k),'.','MarkerSize',20,'Color',
            colors(k,:))
    end;
    plot(win(1),ETA(end,1),A(end,1:end,j),'.','MarkerSize',20,'
        Color',tubsColors(2,:)) %highlight last value
    title(win(1),'i-E-curves')
    xlabel(win(1),'\eta / V'), ylabel(win(1),'i / mA')
    subplot(win(1)) % refer to window 1
end;

for i = 1:r
    switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part
        of BV-equation and evaluate alpha
    case 1 %reduction:
        for k = 1:r
            text(min(ETA(:,i)*1.10),min(Amean(:,k)),num2str(rpm
                (k))) % at the start of each column, print the
                rpm used
        end;
        text(min(ETA(:,i)*1.10),0,'rpm') % at the end of
            each column, print the rpm used % try also min(
                ETA(:,i))*0.5 instead of 0
    case 0 %oxidation:
        for k = 1:r
            text(max(ETA(:,i)*1.05),max(Amean(:,k)),num2str(rpm
                (k))) % at the end of each column, print the rpm
                used
        end;
        text(max(ETA(:,i)*1.05),0.05,'rpm') % at the end of
            each column, print the rpm used
    otherwise
        fprintf('Invalid value for variable redox');
end;

```

```

end;

% % Plot maximum overpotentials (10 % of limiting current)
% L = A(:,1) >= 0; %finds the values for E = E0
% switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part of
    BV-equation and evaluate alpha
%     case 1     %reduction:
%         ind = find(L,1,'last'); %extracts the first
            occurence of >0 inside L
%     case 0     %oxidation:
%         ind = find(L,1,'first');%extracts the first occurence
            of >0 inside L
%     otherwise
%     fprintf('Invalid value for variable redox');
% end;
% clear Z
% Z = A(ind,:); %near Zero overpotential
% Y = ones(length(A),1) * Z(1,:); %create Z matrix with same number
    of rows (length) as A
% X = A - Y;
% for k = 1:r     %plot all columns of A against the first column
    of A
%     plot(win(7),X(:,1),X(:,k+1),'-','Color',tubsColors(10,:))
%     subplot(win(7)) % refer to window 1
%     text(max(A(:,1)*1.05),max(A(:,k+1)),num2str(rpm(k))) % at the
        end of each column, print the rpm used
% end;
% x = linspace(0,max(eta),r); % from, to, number of points
% plot(win(7),0,X(end,2:end)*0.1,'+r','MarkerSize',1000)
% grid on

%% STEP IV - create C
rad = rpm * 2 * pi / 60; %from rpm to radians --> x-values for
    Levich plot
rad1 = rad .^ 0.5; %square root of rad --> x-values for evaluation
    of limiting currents
rad2 = rad .^ -0.5; %reciprocal square root of rad --> x-values for
    Koutecky-Levich-plot
C = (B ./ 1000) .^ -1; %reciprocal value matrix. Conversion of mA
    to Ampere
Cerror = Berror; %relative error remains unchanged from conversion
    to reciprocal
% RESULT of STEP IV:

```

```

    % columns of C contain  $i^{-1}(\text{rad})/\text{mA}^{-1}$ 

%% STEP V - Levich plot and analysis
% % % Create Levich plot
% % for k = 1:n      %plot all columns of A against sqrt(rad)
% %     plot(win(5),rad.^0.5,B(:,k),'-','Color',tubsColors(15,:))
% % end;
% % for k = 1:n      %plot values of Koutecky-Levich plot into
    Levich plot
% %     plot(win(5),rad.^0.5,B(:,k),'.','MarkerSize',20,'Color',
    colors(k,:));
% %     subplot(win(5)); % refer to window 2
% %     for k = 1:r
% %         text((rad(k).^0.5)*1.00,max(B(r,n))*1.00,num2str(rpm(k)
    )) % at the top of each column, print the rpm used
% %     end;
% % end;
% % title(win(5),'Levich plot')
% % xlabel(win(5),' $\omega^{1/2} / s^{-1/2}$ '), ylabel(win(5),'i / mA
    ')
% % xlim(win(5),[0 inf])
% % ylim(win(5),[0 inf])

%% STEP VI - Koutecky-Levich plot and analysis
% Create Koutecky-Levich plot
for k = 1:n      %plot all columns of C ( $i^{-1}$ ) against rad2
    plot(win(2),rad2,C(:,k),'.','MarkerSize',20,'Color',colors(k,:))
end;
title(win(2),'Koutecky-Levich plot')
xlabel(win(2),' $\omega^{-1/2} / \text{rad}^{-1/2} s^{-1/2}$ '), ylabel(win(2)
    ,' $i^{-1} / A^{-1}$ ')
switch(redox)    %switch between of reduction and oxidation
    case 1 %reduction:
        ylim(win(2),[-inf 0])
    case 0 %oxidation:
        ylim(win(2),[0 inf])
    otherwise
        fprintf('Invalid value for variable redox' );
end;
% Fit Koutecky-Levich-equation
RAD2 = [ones(length(rad2),1) rad2]; %offset
fitKL = ones(2,n); fitKL_error = ones(2,n); fitKL_error2 = ones(1,n
    ); %preallocation

```

```

% for k = 1:n %fit each column of y against x and write b (=
    linear regression of Koutecky-Levich-equation for each rotation
    speed)
%     fitKL0(:,k) = RAD2 \ C(:,k);
% end;
for k = 1:n %fit each column of y against x and write b (=linear
    regression of Koutecky-Levich-equation for each rotation speed)
    [fitKL(:,k),fitKL_error(:,k),fitKL_error2(:,k)] = lscov(RAD2,C
        (:,k)); % linear regression of each column of C against RAD2
end;
% fitKLerror = ( fitKL_error(1,:) ./ fitKL(1,:) )' % convert to
    relative error of the (i^-1)-intercept of Koutecky-Levich plot (
    column vector)

% Plot linear fit of Koutecky-Levich-equation
x = linspace(0,max(rad2)*1.1,10); % from, to, number of points
for k = 1:n %plot each column of b against RAD2
    y = fitKL(1,k) + fitKL(2,k) * x;
    plot(win(2),x,y,'-','Color',colors(k,:)); % linear fit
    plot(win(2),0,fitKL(1,k),'p','MarkerSize',10,'Color',colors(k
        ,:),'MarkerFaceColor',colors(k,:)); % y-intersection
end;

% Parameters obtained from Koutecky-Levich analysis
ik = fitKL(1,:) .^ -1; %kinetically limited current density (row
    vector) [A]
ik = ik'; %kinetically limited current density (column vector)
    [A]

ikLOGerror = (-fitKL_error(1,:) ./ ( 2.3 * fitKL(1,:) ) )'; % (
    column vector)

kfSI = ik / (F * areaSI * c0SI); %heterogeneous rate constant of
    the forward reaction k(E)(column vector) %%%[m s^-1]

% DSI = (0.62 * z * F * areaSI * vSI^(-1/6) * c0SI * fitKL(2,:)) .^
    (-3/2); % rearrange b(2,:) = (0.62 * z * F * area * v^(-1/6) *
    c0)^-1 / D^(-2/3) to calculate D
% D = DSI * 10000; % diffusion coefficient [cm^2 s^-1]
% Dav = mean(D); %average diffusion coefficient, calculated from
    Levich plot [cm^2 s^-1]
% Dsdev = std(D); %standard deviation of D values [cm^2 s^-1]
% delta = 1.61 * Dav ^ (1/3) * vSI^(1/6) * rad2; %RDE diffusion
    boundary layer thickness [m]

```

```

%% STEP VII - Koutecky-Levich line (evaluation of limiting currents
)

% DIRECT LIMITING CURRENTS %%
il = (Amean(end,:)'/1000); % variable definition for export only
% Create Koutecky-Levich line
errorbar(win(3),rad1,(Amean(end,:)'),((Amean(end,:)')).* Aerror(end
,:)','.','MarkerSize',10,'Color',tubsColors(2,:))
title(win(3),{'Limiting currents'}) %'Koutecky-Levich line'
xlabel(win(3),'\omega^{1/2} / rad^{1/2} s^{1/2}'), ylabel(win(3),'
i_l / mA')
switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part
case 1 %reduction:
    ylim(win(3),[-inf 0])
case 0 %oxidation:
    ylim(win(3),[0 inf])
otherwise
    fprintf('Invalid value for variable redox' );
end;

% Fit Koutecky-Levich-equation
Rad1 = [ones(length(rad1),1) rad1]; %offset
fitLevich = Rad1 \ (Amean(end,:)'/1000); %fit with offset
% fitLevich = rad1 \ (Amean(end,:)'/1000); %fit without offset

% Plot linear fit of Koutecky-Levich line (straight line through
origin)
x = linspace(0,max(rad1)*1.1,10); % from, to, number of points
y = fitLevich(1) + fitLevich(2) * x;
plot(win(3),x,y * 1000,'-','Color',tubsColors(2,:)); % linear fit
plot(win(3),0,0,'+','MarkerSize',10,'Color',tubsColors(2,:)); %
origin

% Parameters obtained from Koutecky-Levich analysis
DLevichSI = ( abs(fitLevich) / ( 0.62 * z * F * areaSI * vSI^(-1/6)
    * c0SI ) ) .^ (3/2); % rearrange b(2,:) = (0.62 * z * F * area
    * v^(-1/6) * c0)^-1 / D^(-2/3) to calculate D
% zD23 = 1/(0.62 * z * F * areaSI * vSI^(-1/6) * c0SI *
    fitLevich);
DLevich = DLevichSI * 1e4 * 1e6; % D [10^6 cm^2 s^-1]
% % subplot(win(3)); % refer to window 5
% % text(rad2(end),fitLevich*0.05,['D = ' num2str(round(DLevich,2))
    ' * 10^6 cm^2 / s'])

```



```

% %%%

% % RECIPROCAL LIMITING CURRENTS %%%
% % Create Koutecky-Levich line
% errorbar(win(3),rad2,(Amean(end,:)'/1000).^-1,((Amean(end,:)
    '/1000).^-1).* Aerror(end,:)','.', 'MarkerSize',10,'Color',
    tubsColors(2,:))
% % errorbar(win(3),rad2,(Amean(end,2:end)'/1000).^-1,((Amean(end
    ,2:end)'/1000).^-1).*
% title(win(3),{'Limiting currents'}) %'Koutecky-Levich line'
% xlabel(win(3),'\omega^{-1/2} / rad^{-1/2} s^{-1/2}'), ylabel(win
    (3),'i_l^{-1} / A^{-1}')
% switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part
%     case 1     %reduction:
%         ylim(win(3),[-inf 0])
%     case 0     %oxidation:
%         ylim(win(3),[0 inf])
%     otherwise
%         fprintf('Invalid value for variable redox' );
% end;
%
%
% % Fit Koutecky-Levich-equation
% fitLevich = rad2 \ (Amean(end,:)'/1000).^-1;
%
% % Plot linear fit of Koutecky-Levich line (straight line through
    origin)
% x = linspace(0,max(rad2)*1.1,10); % from, to, number of points
% y = fitLevich * x;
% plot(win(3),x,y,'-', 'Color',tubsColors(2,:)); % linear fit
% plot(win(3),0,0,'+', 'MarkerSize',10,'Color',tubsColors(2,:)); %
    origin
%
% % Parameters obtained from Koutecky-Levich analysis
% DLevichSI = (0.62 * z * F * areaSI * vSI^(-1/6) * c0SI * abs(
    fitLevich) ) .^ (-3/2); % rearrange b(2,:) = (0.62 * z * F *
    area * v^(-1/6) * c0)^-1 / D^(-2/3) to calculate D
% %     zD23 = 1/(0.62 * z * F * areaSI * vSI^(-1/6) * c0SI *
    fitLevich);
% DLevich = DLevichSI * 1e4 * 1e6; % D [10^6 cm^2 s^-1]
% % % subplot(win(3)); % refer to window 5
% % % text(rad2(end),fitLevich*0.05,['D = ' num2str(round(DLevich
    ,2)) ' * 10^6 cm^2 / s'])
% % %%%

```

```

%% STEP VIII - Tafel plot and analysis
q = log10( abs(ik) );
% p = fitKLError / (2.3 * abs(ik) ); %
Eta = [ones(length(eta),1) eta]; %offset

% Create Tafel plot
for k = 1:n
    errorbar(win(4),eta(k),q(k),ikL0Gerror(k),'p','MarkerSize',10,'
        Color',colors(k,:),'MarkerFaceColor',colors(k,:))
end;
title(win(4),{'Tafel plot'})
xlabel(win(4),'\eta / V'), ylabel(win(4),'log i_k')

% Fit Tafel
Tafel = Eta(1:fitafel,:) \ q(1:fitafel); % linear regression of
    Butler-Volmer-equation

% Plot linear fit of Tafel-equation
x = linspace(0,max(eta(fitafel))*1.1,10); % from, to, number of
    points
for k = 1:n %plot each column of b against RAD2
    y = Tafel(1) + Tafel(2) * x;
    plot(win(4),x,y,'-','Color',colors(10,:)); % linear fit
    plot(win(4),0,Tafel(1),'x','MarkerSize',10,'Color',colors(10,:),
        'MarkerFaceColor',colors(10,:)); % y-intersection
end;

% Parameters obtained from Tafel analysis
switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part of
    BV-equation and evaluate alpha
case 1 %reduction:
    alpha = -Tafel(2) * 2.3 * R * T / (z * F);
case 0 %oxidation:
    alpha = 1 - ( Tafel(2) * 2.3 * R * T / (z * F) );
otherwise
    fprintf('Invalid value for variable redox' );
end;

j0 = 10^(Tafel(1)) * 1000 / area; %exchange current density [mA/cm
    ^2]
j0SI = 10^(Tafel(1)) / areaSI; %exchange current density [A/m^2]

k0SI = j0SI / (F * c0SI); %standard rate constant [m s^-1]

```

```

k0 = k0SI * 100; %standard rate constant [cm s^-1]

RctSI = R * T / (z * F * j0SI); %area resistance of the charge
    transfer reaction [Ohm m^2]
Rct = R * T / (z * F * j0SI) * 1e4; %area resistance of the charge
    transfer reaction [Ohm m^2]

% kf = k0 * exp( -alpha * F / (R * T) * eta ); % Konflikt? andere
    Werte als aus der Ermittlung aus ik erhalten
% kb = k0 * exp( (1-alpha) * F / (R * T) * eta );

% % subplot(win(4)) % refer to window 4
% % text(eta(2)*2,Tafel(1),['j_0 = ' num2str(round(j0,1)) ' mA /
    cm^2'],['R_{CT} = ' num2str(round(Rct,2)) ' Ohm * cm^2'])
% text(eta(2)*2,Tafel(1)*1.001,['R_{CT} = ' num2str(round(Rct,2)) '
    Ohm * cm^2']);

% %% STEP VIII - Butler-Volmer analysis
% q2 = log10( ik ./ ( 1 - exp( F * eta / (R*T) ) ) );
% ETA = [ones(length(eta),1) eta]; %offset
%
% % Create Butler-Volmer plot (more accurate alternative to Tafel
    plot)
% for k = 1:n      % plot ik vs eta -> evaluation of Tafel equation
    at small overpotentials
%     plot(win(3),eta(k),abs(q2(k)),'h','MarkerSize',10,'Color',
        colors(k,:), 'MarkerFaceColor', colors(k,:))
% end;
% title(win(3), 'Butler-Volmer plot')
% xlabel(win(3), '\eta / V'), ylabel(win(3), 'log $( \frac{i_k}{1 -
    exp(\frac{F \eta}{R T})} )$', 'Interpreter', 'LaTeX')
%
% % Fit Butler-Volmer
% Tafel2 = ETA(1:fitafel,:) \ q2(1:fitafel); % linear regression of
    Butler-Volmer-equation
%
% % Plot linear fit of Butler-Volmer-equation
% x = linspace(0,max(eta(fitafel))*1.1,10); % from, to, number of
    points
% for k = 1:n      %plot each column of b against RAD2
%     y = Tafel2(1) + Tafel2(2) * x;
%     plot(win(3),x,y,'-', 'Color', colors(10,:)); % linear fit

```

```

%      plot(win(3),0,Tafel2(1),'x','MarkerSize',10,'Color',colors
      (10,:),'MarkerFaceColor',colors(10,:)); % y-intersection
% end;
%
% % Parameters obtained from alternative Butler-Volmer analysis
% % j0 = Tafel2(1)*1000 / area; %exchange current density [mA/cm^2]
% % Rct = R * T / (F * j0/1000); %area resistance of the charge
      transfer reaction [Ohm]

%% STEP IX - ik-eta-curve
% % for k = 1:n      % plot ik vs eta -> evaluation of Tafel
      equation at small overpotentials
% %      plot(win(6),eta(k),abs(ik(k)),'p','MarkerSize',10,'Color',
      colors(k,:),'MarkerFaceColor',colors(k,:))
% % end;
% % title(win(6),'i_k-\eta-curve')
% % xlabel(win(6),' \eta / V'), ylabel(win(6),'i_k / A')
% % fitETAB = ETA(1:fitafel,:) \ ik(1:fitafel);
% % % Plot linear fit
% % x = linspace(0,max(eta(fitafel))*1.1,10); % from, to, number of
      points
% % for k = 1:n %plot each column of b against RAD2
% %      y = fitETAB(1) + fitETAB(2) * x;
% %      plot(win(6),x,y,'-','Color',colors(10,:)); % linear fit
% %      plot(win(6),0,fitETAB(1),'x','MarkerSize',10,'Color',colors
      (10,:),'MarkerFaceColor',colors(10,:)); % y-intersection
% % end;
% % j0B = fitETAB(1) * T / R / area; %exchange current calculated
      from the low-overpotential region of the Tafel plot
% %
% % subplot(win(6));
% % text(eta(1)*2,fitETAB(1)*0.999,['j_0 = ' num2str(round(j0B,1))
      ' mA / cm^2'])
% %
% % % Rct = R * T / (F * i0); %charge transfer resistance
      calculated from the low-overpotential region of the Tafel plot

%% STEP X - Parameter output
% % fprintf('\n alpha = %0.3f is the transfer coefficient \n',alpha
      );
% % fprintf('\n j0 = %0.3f mA/cm^2 is the exchange current density\
      n',j0);
% % % fprintf('\n D_av = %0.3f +/- %0.3f cm^2 s^-1 is the average
      diffusion coefficient \n',Dav,Dsdev);

```

```

%% fprintf('\n R_ct = %0.3f Ohm cm^2 is the area resistance \n',
    Rct);

subplot(win(1)); % print following output in win(1)
switch(redox) %switch between of reduction and oxidation part of
    BV-equation and evaluate alpha
    case 1 %reduction:
        strInput = {'Input' , 'E^0 [V]',num2str(E0(1,1)) , '\eta [
            mV]',num2str(eta*1000)};
        text(0.05,min(A(:,k+1)*0.7),strInput) % overpotential
            values used
        strOutput = {'Output' , 'D [10^6 cm^2 / s]',num2str(round(
            DLevich(2),2)) , '\alpha',num2str(round(alpha,2)) , 'j_0
            [mA / cm^2]',num2str(round(j0,2)) , 'R_{CT} [\Omega cm
            ^2]',num2str(round(Rct,2)) };
        text(0.25,min(A(:,k+1)*0.7),strOutput) % D
    %         text(min(A(:,1)*(-2)),max(A(:,k+1)*0.8),{strName strcat(
        fileindex,strFiles)}) % name and filenames
    case 0 %oxidation:
        strInput = {'Input' , 'E^0 [V]',num2str(E0(1,1)) , '\eta [
            mV]',num2str(eta*1000)};
        text(-0.8,max(A(:,k+1)*0.65),strInput) % overpotential
            values used
        strOutput = {'Output' , 'D [10^6 cm^2 / s]',num2str(round(
            DLevich(2),2)) , '\alpha',num2str(round(alpha,2)) , 'j_0
            [mA / cm^2]',num2str(round(j0,2)) , 'R_{CT} [\Omega cm
            ^2]',num2str(round(Rct,2)) };
        text(-0.5,max(A(:,k+1)*0.65),strOutput) % D
    %         text(max(A(:,1)*0.75),min(A(:,k+1)*0.65),{strName strcat(
        fileindex,strFiles)}) % name and filenames
    otherwise
        fprintf('Invalid value for variable redox');
end;

% figure('Name',strFiles,'NumberTitle','off')
fig = gcf;
% fig.PaperPositionMode = 'manual';
fig.PaperPosition = [0.6 0.5 20 28];
clear fig;

save(strcat(fileindex,strFiles,'.mat'));
print(strcat(fileindex,strFiles),'-dpdf') % save as .pdf
% print(strcat(fileindex,strFiles),'-dpng') % save as .png
% print('-PHP Officejet Pro 8600 (Netzwerk)') % print on paper

```

Literatur

- (1) Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed; Wiley: New York, 2001.
- (2) Homann, K.-H., *Größen, Einheiten und Symbole in der physikalischen Chemie*; VCH: Weinheim [u.a.], 2005.
- (3) Weiß, M.; Welke, M. Klimaschutz in Zahlen., hrsg. von Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 2015.
- (4) Sterner, M.; Thema, M.; Eckert, F.; Moser, A.; Schäfer, A.; Drees, T.; Rehtanz, C.; Häger, U.; Kays, J.; Seack, A.; Sauer, D. U.; Leuthold, M.; Stöcker, P. Stromspeicher in der Energiewende., hrsg. von Agora Energiewende, 2014.
- (5) Mahnke, E.; Mühlenhoff, J.; Lieblang, L. RENEWS SPEZIAL: Strom Speichern., hrsg. von Agentur für Erneuerbare Energien e.V., Berlin, 2014.
- (6) Leung, P.; Li, X.; Ponce de León, C.; Berlouis, L.; Low, C. T. J.; Walsh, F. C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances* **2012**, 2, 10125.
- (7) Poullikkas, A. A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 778–788.
- (8) Alotto, P.; Guarneri, M.; Moro, F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 29, 325–335.
- (9) Chalamala, B. R.; Soundappan, T.; Fisher, G. R.; Anstey, M. R.; Viswanathan, V. V.; Perry, M. L. Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective. *Proceedings of the IEEE* **2014**, 102, 976–999.
- (10) Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T. M. Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, 3, 1500309.
- (11) Hanley, E. S.; Amarandei, G.; Glowacki, B. A. Potential of Redox Flow Batteries and Hydrogen as Integrated Storage for Decentralized Energy Systems. *Energy & Fuels* **2016**, 30, 1477–1486.
- (12) Soloveichik, G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends. *Chemical reviews* **2015**, 115, 11533–11558.
- (13) Acros Organics Sicherheitsdatenblatt Natriummetavanadat., 2015.
- (14) Bohacek, R. S.; McMartin, C.; Guida, W. C. The art and practice of structure-based drug design: A molecular modeling perspective. *Medicinal Research Reviews* **1996**, 16, 3–50.
- (15) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. „Water-in-salt“ electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science (New York, N.Y.)* **2015**, 350, 938–943.

- (16) Winsberg, J.; Janoschka, T.; Morgenstern, S.; Hagemann, T.; Muench, S.; Hauffman, G.; Gohy, J.-F.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Poly(TEMPO)/Zinc Hybrid-Flow Battery: A Novel, „Green“, High Voltage, and Safe Energy Storage System. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2016**, *28*, 2238–2243.
- (17) Darling, R. M.; Gallagher, K. G.; Kowalski, J. A.; Ha, S.; Brushett, F. R. Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3459–3477.
- (18) Huang, Y.; Gu, S.; Yan, Y.; Li, Sam Fong Yau Nonaqueous redox-flow batteries: features, challenges, and prospects. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2015**, *8*, 105–113.
- (19) Gong, K.; Fang, Q.; Gu, S.; Li, Sam Fong Yau; Yan, Y. Nonaqueous redox-flow batteries: Organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3515–3530.
- (20) Shinkle, A. A.; Pomaville, T. J.; Sleightholme, A. E.; Thompson, L. T.; Monroe, C. W. Solvents and supporting electrolytes for vanadium acetylacetonate flow batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 1299–1305.
- (21) Geise, G. M.; Hickner, M. A.; Logan, B. E. Ionic Resistance and Permselectivity Tradeoffs in Anion Exchange Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 10294–10301.
- (22) Shin, S.-H.; Yun, S.-H.; Moon, S.-H. A review of current developments in non-aqueous redox flow batteries: characterization of their membranes for design perspective. *RSC Advances* **2013**, 9095–9116.
- (23) Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3135–3191.
- (24) Wei, X.; Xu, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Walter, E.; Lawrence, C.; Vijayakumar, M.; Henderson, W. A.; Liu, T.; Cosimbescu, L.; Li, B.; Sprenkle, V.; Wang, W. Radical Compatibility with Nonaqueous Electrolytes and Its Impact on an All-Organic Redox Flow Battery. *Angewandte Chemie* **2015**, 8808–8811.
- (25) Carino, E. V.; Staszak-Jirkovsky, J.; Assary, R. S.; Curtiss, L. A.; Markovic, N. M.; Brushett, F. R. Tuning the Stability of Organic Active Materials for Nonaqueous Redox Flow Batteries via Reversible, Electrochemically Mediated Li⁺ Coordination. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 2529–2539.
- (26) Wei, X.; Duan, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Li, B.; Reed, D.; Xu, W.; Sprenkle, V.; Wang, W. A High-Current, Stable Nonaqueous Organic Redox Flow Battery. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 705–711.
- (27) Burgess, M.; Moore, J. S.; Rodríguez-López, J. Redox Active Polymers as Soluble Nanomaterials for Energy Storage. *Accounts of chemical research* **2016**, *49*, 2649–2657.
- (28) Bradley, C. S. Secondary Battery. US-Pat., 312802.
- (29) Kangro, W. Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie. dt. Pat., 914264.
- (30) Pieper, H. Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten., Dissertation, Braunschweig: Technische Hochschule Braunschweig, 1958.

- (31) Kangro, W.; Pieper, H. Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten. *Electrochimica Acta* **1962**, 1962, 435–448.
- (32) Posner, A. M. Redox fuel cell. *Fuel* **1955**, 34, 330–338.
- (33) Thaller, L. H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cells., hrsg. von National Aeronautics and Space Administration - Lewis Research Center, 1974.
- (34) Thaller, L. H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cell. US-Pat., 3996064 (San Francisco), 1976.
- (35) Thaller, L. H. Recent Advances in Redox Flow Cell Systems., hrsg. von National Aeronautics and Space Administration - Lewis Research Center, Boston, 1979.
- (36) Thaller, L. H. Redox Flow Cell Energy Storage System., hrsg. von National Aeronautics and Space Administration - Lewis Research Center, 1979.
- (37) Hagedorn, N. H. NASA Preprototype Redox Storage System for a Photovoltaic Stand-Alone Application., hrsg. von U. S. Department of Energy, 1981.
- (38) Hagedorn, N. H.; Thaller, L. H. Design Flexibility of Redox Flow Systems., hrsg. von National Aeronautics and Space Administration - Lewis Research Center, Los Angeles, 1982.
- (39) Johnson, D. A.; Reid, M. A. Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr(III)/Cr(II) Half Cell in the NASA Redox Energy Storage System., hrsg. von National Aeronautics and Space Administration - Lewis Research Center, Detroit, 1982.
- (40) Gahn, R. F.; Hagedorn, N. H.; Ling, J. S. Single Cell Performance Studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature., hrsg. von U. S. Department of Energy, 1983.
- (41) Hagedorn, N. H. NASA Redox Project Status Summary., hrsg. von U. S. Department of Energy, 1983.
- (42) U. S. Department of Energy, Hrsg. NASA Redox Storage System Development Project Calendar Year 1982., 1983.
- (43) Chen, Y.-W. D.; Santhanam, K. S. V.; Bard, A. J. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage: II. Cobalt(III)-Cobalt(II) Complexes with o-Phenanthroline and Related Ligands. *Journal of The Electrochemical Society* **1982**, 129, 61.
- (44) Pelligri, A.; Spaziante, P. M. To Oronzio de Nori Impianti Elettrochimici S.p.A. Pat., 2030349.
- (45) Skyllas-Kazacos, M. New All-Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, 133, 1057.
- (46) Skyllas-Kazacos, M.; Rychick, M.; Robins, R. All-vanadium redox battery. Pat., 4786567 A (USA), 1988.
- (47) Jorné, J. Flow Batteries: Rechargeable batteries with circulating electrolyte are being developed for use in electric vehicles and to meet fluctuating demand at power stations. *American Scientist* **1983**, 71, 507–513.
- (48) Bartolozzi, M. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. *Journal of Power Sources* **1989**, 27, 219–234.

- (49) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, *54*, 9776–9809.
- (50) Zhang, M.; Moore, M.; Watson, J. S.; Zawodzinski, T. A.; Counce, R. M. Capital Cost Sensitivity Analysis of an All-Vanadium Redox-Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, A1183–A1188.
- (51) Noack, J.; Wietschel, L.; Roznyatovskaya, N.; Pinkwart, K.; Tübke, J. Techno-Economic Modeling and Analysis of Redox Flow Battery Systems. *Energies* **2016**, *9*, 627.
- (52) Ha, S.; Gallagher, K. G. Estimating the system price of redox flow batteries for grid storage. *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 122–132.
- (53) Hopkins, B. J.; Smith, K. C.; Slocum, A. H.; Chiang, Y.-M. Component-cost and performance based comparison of flow and static batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 1032–1038.
- (54) Minke, C.; Turek, T. Economics of vanadium redox flow battery membranes. *Journal of Power Sources* **2015**, *286*, 247–257.
- (55) Perry, M. L.; Weber, A. Z. Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *163*, A5064–A5067.
- (56) Kear, G.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. *International Journal of Energy Research* **2012**, *36*, 1105–1120.
- (57) Ding, C.; Zhang, H.; Li, X.; Liu, T.; Xing, F. Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1281–1294.
- (58) Cunha, Á.; Martins, J.; Rodrigues, N.; Brito, F. P. Vanadium redox flow batteries: a technology review. *International Journal of Energy Research* **2015**, *39*, 889–918.
- (59) Schwenzer, B.; Zhang, J.; Kim, S.; Li, L.; Liu, J.; Yang, Z. Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1388–1406.
- (60) Xianfeng Li; Huamin Zhang; Zhensheng Mai; Hongzhang Zhang; Ivo Vankelecom Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1147–1160.
- (61) Kim, K. J.; Park, M.-S.; Kim, Y.-J.; Kim, J. H.; Dou, S. X.; Skyllas-Kazacos, M. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16913–16933.
- (62) Skyllas-Kazacos, M.; Cao, L.; Kazacos, M.; Kausar, N.; Mousa, A. Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery-A Review. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1521–1543.
- (63) Crawford, A.; Viswanathan, V. V.; Stephenson, D.; Wang, W.; Thomsen, E.; Reed, D.; Li, B.; Balducci, P.; Kintner-Meyer, M.; Sprenkle, V. Comparative analysis for various redox flow batteries chemistries using a cost performance model. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 388–399.
- (64) Dmello, R.; Milshtein, J. D.; Brushett, F. R.; Smith, K. C. Cost-driven materials selection criteria for redox flow battery electrolytes. *Journal of Power Sources* **2016**, *330*, 261–272.
- (65) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. Die Chemie der Redox-Flow-Batterien. *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 9912–9947.

- (66) Pan, F.; Wang, Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2015**, *20*, 20499–20517.
- (67) Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
- (68) Assary, R. S.; Brushett, F. R.; Curtiss, L. A. Reduction potential predictions of some aromatic nitrogen-containing molecules. *RSC Adv* **2014**, *4*, 57442–57451.
- (69) Er, S.; Suh, C.; Marshak, M. P.; Aspuru-Guzik, A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 885–893.
- (70) Cheng, L.; Assary, R. S.; Qu, X.; Jain, A.; Ong, S. P.; Rajput, N. N.; Persson, K.; Curtiss, L. A. Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening. *The Journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 283–291.
- (71) Assary, R. S.; Zhang, L.; Huang, J.; Curtiss, L. A. Molecular Level Understanding of the Factors Affecting the Stability of Dimethoxy Benzene Catholyte Candidates from First-Principles Investigations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 14531–14538.
- (72) Yang, B.; Hooper-Burkhardt, L.; Wang, F.; Surya Prakash, G. K.; Narayanan, S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, A1371–A1380.
- (73) Chen, Q.; Eisenach, L.; Aziz, M. J. Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *163*, A5057–A5063.
- (74) Lin, K.; Chen, Q.; Gerhardt, M. R.; Tong, L.; Kim, S. B.; Eisenach, L.; Valle, A. W.; Hardee, D.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J.; Marshak, M. P. Alkaline quinone flow battery. *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *349*, 1529–1532.
- (75) McCulloch, W. D.; Yu, M.; Wu, Y. pH-Tuning a Solar Redox Flow Battery for Integrated Energy Conversion and Storage. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 578–582.
- (76) Wedege, K.; Azevedo, J.; Khataee, A.; Bentien, A.; Mendes, A. Direct Solar Charging of an Organic-Inorganic, Stable, and Aqueous Alkaline Redox Flow Battery with a Hematite Photoanode. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 7142–7147.
- (77) Zhang, S.; Li, X.; Chu, D. An Organic Electroactive Material for Flow Batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, *190*, 737–743.
- (78) Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; Friebe, C.; Morgenstern, S.; Hiller, H.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials. *Nature* **2015**, *527*, 78–81.
- (79) Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprengle, V.; Wang, W. A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte. *Advanced Energy Materials* **2015**, *6*, 1501449.
- (80) Janoschka, T.; Martin, N.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 14427–14430.

- (81) Lin, K.; Gómez-Bombarelli, R.; Beh, E. S.; Tong, L.; Chen, Q.; Valle, A.; Aspuru-Guzik, A.; Aziz, M. J.; Gordon, R. G. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16102.
- (82) Orita, A.; Verde, M. G.; Sakai, M.; Meng, Y. S. A biomimetic redox flow battery based on flavin mononucleotide. *Nature communications* **2016**, *7*, 13230.
- (83) Winsberg, J.; Stolze, C.; Muench, S.; Liedl, F.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. TEMPO/Phenazine Combi-Molecule: A Redox-Active Material for Symmetric Aqueous Redox-Flow Batteries. *ACS Energy Letters* **2016**, 976–980.
- (84) Xu, Y.; Wen, Y.-H.; Cheng, J.; Cao, G.; Yang, Y.-S. A study of tiron in aqueous solutions for redox flow battery application. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 715–720.
- (85) Orita, A.; Verde, M. G.; Sakai, M.; Meng, Y. S. The impact of pH on side reactions for aqueous redox flow batteries based on nitroxyl radical compounds. *Journal of Power Sources* **2016**, *321*, 126–134.
- (86) Li, X. Modeling and simulation study of a metal free organic–inorganic aqueous flow battery with flow through electrode. *Electrochimica Acta* **2015**, *170*, 98–109.
- (87) Kowalski, J. A.; Su, L.; Milshtein, J. D.; Brushett, F. R. Recent advances in molecular engineering of redox active organic molecules for nonaqueous flow batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2016**, *13*, 45–52.
- (88) Oh, S. H.; Lee, C.-W.; Chun, D. H.; Jeon, J.-D.; Shim, J.; Shin, K.-H.; Yang, J. H. A metal-free and all-organic redox flow battery with polythiophene as the electroactive species. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19994–19998.
- (89) Duan, W. u. a. A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5448–5456.
- (90) Potash, R. A.; McKone, J. R.; Conte, S.; Abruña, H. D. On the Benefits of a Symmetric Redox Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *163*, A338–A344.
- (91) Winsberg, J.; Hagemann, T.; Muench, S.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Morgens-tern, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Poly(boron-dipyrromethene)—A Redox-Active Polymer Class for Polymer Redox-Flow Batteries. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 3401–3405.
- (92) grosse Austing, J.; Nunes Kirchner, C.; Komsijska, L.; Wittstock, G. Investigation of crossover processes in a unitized bidirectional vanadium/air redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2016**, *306*, 692–701.
- (93) Leung, P. K.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C. An undivided zinc–cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K). *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 770–773.
- (94) Wang, Y.; He, P.; Zhou, H. Li-Redox Flow Batteries Based on Hybrid Electrolytes: At the Cross Road between Li-ion and Redox Flow Batteries. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 770–779.
- (95) Zhao, Y.; Ding, Y.; Song, J.; Li, G.; Dong, G.; Goodenough, J. B.; Yu, G. Sustainable electrical energy storage through the ferrocene/ferrocenium redox reaction in aprotic electrolyte. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, *53*, 11036–11040.
- (96) Ding, Y.; Zhao, Y.; Yu, G. A Membrane-Free Ferrocene-Based High-Rate Semiliquid Battery. *Nano letters* **2015**, *15*, 4108–4113.

- (97) Winsberg, J.; Muench, S.; Hagemann, T.; Morgenstern, S.; Janoschka, T.; Billing, M.; Schacher, F. H.; Hauffman, G.; Gohy, J.-F.; Hoeppe, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Polymer/zinc hybrid-flow battery using block copolymer micelles featuring a TEMPO corona as catholyte. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1711–1718.
- (98) Yousofian-Varzaneh, H.; Zare, H. R.; Namazian, M. Application of tetrafluoro-p-hydroquinone and 3-fluorocatechol as the catholyte and Cd nanoparticles as anolyte electroactive materials to manufacture of hybrid redox flow batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, *776*, 193–201.
- (99) Kim, H.-s.; Yoon, T.; Kim, Y.; Hwang, S.; Ryu, J. H.; Oh, S. M. Increase of both solubility and working voltage by acetyl substitution on ferrocene for non-aqueous flow battery. *Electrochemistry Communications* **2016**, *69*, 72–75.
- (100) RedFlow, www.redflow.com, abgerufen am 31.10.2016., 2016.
- (101) McKerracher, R. D.; Ponce de Leon, C.; Wills, R. G. A.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. A Review of the Iron-Air Secondary Battery for Energy Storage. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 323–335.
- (102) Grande, L.; Paillard, E.; Hassoun, J.; Park, J.; Lee, Y.; Sun, Y.; Passerini, S.; Scrosati, B. The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality? *Advanced Materials* **2015**, *27*, 784–800.
- (103) Duduta, M.; Ho, B.; Wood, V. C.; Limthongkul, P.; Brunini, V. E.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 511–516.
- (104) Presser, V.; Dennison, C. R.; Campos, J.; Knehr, K. W.; Kumbur, E. C.; Gogotsi, Y. The Electrochemical Flow Capacitor: A New Concept for Rapid Energy Storage and Recovery. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 895–902.
- (105) Hatzell, K. B.; Boota, M.; Kumbur, E. C.; Gogotsi, Y. Flowable Conducting Particle Networks in Redox-Active Electrolytes for Grid Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A5007–A5012.
- (106) Petek, T. J.; Hoyt, N. C.; Savinell, R. F.; Wainright, J. S. Slurry electrodes for iron plating in an all-iron flow battery. *Journal of Power Sources* **2015**, *294*, 620–626.
- (107) Montoto, E. C.; Nagarjuna, G.; Hui, J.; Burgess, M.; Sekerak, N. M.; Hernandez-Burgos, K.; Wei, T.-S.; Kneer, M.; Grolman, J. M.; Cheng, K. J.; Lewis, J. A.; Moore, J. S.; Rodríguez-López, J. Redox Active Colloids as Discrete Energy Storage Carriers. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *40*, 13230–13237.
- (108) Klemm, F. Metallpreise, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Metallpreise.png>, abgerufen am 31.10.2016., 2013.
- (109) Tucker, M. C.; Phillips, A.; Weber, A. Z. All-Iron Redox Flow Battery Tailored for Off-Grid Portable Applications. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3996–4004.
- (110) Gong, K.; Xu, F.; Grunewald, J. B.; Ma, X.; Zhao, Y.; Gu, S.; Yan, Y. All-Soluble All-Iron Aqueous Redox-Flow Battery. *ACS Energy Letters* **2016**, 89–93.
- (111) Cosimbescu, L.; Wei, X.; Vijayakumar, M.; Xu, W.; Helm, M. L.; Burton, S. D.; Sorensen, C. M.; Liu, J.; Sprenkle, V.; Wang, W. Anion-Tunable Properties and Electrochemical Performance of Functionalized Ferrocene Compounds. *Scientific reports* **2015**, *5*, 14117.

- (112) Wei, X.; Cosimbescu, L.; Xu, W.; Hu, J. Z.; Vijayakumar, M.; Feng, J.; Hu, M. Y.; Deng, X.; Xiao, J.; Liu, J.; Sprenkle, V.; Wang, W. Towards High-Performance Nonaqueous Redox Flow Electrolyte Via Ionic Modification of Active Species. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1400678.
- (113) Deng, X.; Hu, M.; Wei, X.; Wang, W.; Mueller, K. T.; Chen, Z.; Hu, J. Z. Nuclear magnetic resonance studies of the solvation structures of a high-performance nonaqueous redox flow electrolyte. *Journal of Power Sources* **2016**, *308*, 172–179.
- (114) Laramie, S. M.; Milshtein, J. D.; Breault, T. M.; Brushett, F. R.; Thompson, L. T. Performance and cost characteristics of multi-electron transfer, common ion exchange non-aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *327*, 681–692.
- (115) Huang, J.; Su, L.; Kowalski, J. A.; Barton, J. L.; Ferrandon, M.; Burrell, A. K.; Brushett, F. R.; Zhang, L. A subtractive approach to molecular engineering of dimethoxybenzene-based redox materials for non-aqueous flow batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14971–14976.
- (116) Kaur, A. P.; Holubowitch, N. E.; Ergun, S.; Elliott, C. F.; Odom, S. A. A Highly Soluble Organic Catholyte for Non-Aqueous Redox Flow Batteries. *Energy Technology* **2015**, *3*, 476–480.
- (117) Takechi, K.; Kato, Y.; Hase, Y. A highly concentrated catholyte based on a solvate ionic liquid for rechargeable flow batteries. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2015**, *27*, 2501–2506.
- (118) Park, S.-K.; Shim, J.; Yang, J.; Shin, K.-H.; Jin, C.-S.; Lee, B. S.; Lee, Y.-S.; Jeon, J.-D. Electrochemical properties of a non-aqueous redox battery with all-organic redox couples. *Electrochemistry Communications* **2015**, *59*, 68–71.
- (119) Wei, X.; Xu, W.; Vijayakumar, M.; Cosimbescu, L.; Liu, T.; Sprenkle, V.; Wang, W. TEMPO-based catholyte for high-energy density nonaqueous redox flow batteries. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7649–7653.
- (120) Li, Z.; Li, S.; Liu, S.; Huang, K.; Fang, D.; Wang, F.; Peng, S. Electrochemical Properties of an All-Organic Redox Flow Battery Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidinyloxy and N-Methylphthalimide. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2011**, *14*, A171.
- (121) Nagarjuna, G.; Hui, J.; Cheng, K. J.; Lichtenstein, T.; Shen, M.; Moore, J. S.; Rodríguez-López, J. Impact of redox-active polymer molecular weight on the electrochemical properties and transport across porous separators in nonaqueous solvents. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16309–16316.
- (122) Wang, W.; Xu, W.; Cosimbescu, L.; Choi, D.; Li, L.; Yang, Z. Anthraquinone with tailored structure for a nonaqueous metal–organic redox flow battery. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6669.
- (123) Inzelt, G.; Lewenstam, A.; Scholz, F., *Handbook of reference electrodes*; Springer: Berlin, New York, 2013.
- (124) Piescheck, M. Die Triiodid-Redox-Fluss-Batterie., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2016.
- (125) Heiland, N. Entwicklung einer nicht-wässrigen Flussbatterie., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2013.

- (126) Ahrens, J., *Oligomerisierung von BODIPY-Fluorophoren: Das DYEmer-Konzept*, 1. Aufl; Anorganische Chemie; Dr. Hut: München, 2013.
- (127) Harnisch, F.; Schröder, U.; Bröring, M. Redoxelektrolyt mit redoxaktiver Substanz für Redox-Flow-Batterien. dt. Pat., 10 2012 015 176.4, 2014.
- (128) Nepomnyashchii, A. B.; Bard, A. J. Electrochemistry and Electrogenenerated Chemiluminescence of BODIPY Dyes. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 1844–1853.
- (129) Lincoln, R.; Greene, L. E.; Krumova, K.; Ding, Z.; Cosa, G. Electronic excited state redox properties for BODIPY dyes predicted from Hammett constants: estimating the driving force of photoinduced electron transfer. *The journal of physical chemistry. A* **2014**, *118*, 10622–10630.
- (130) Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, F.; Martínez Martínez, V.; Arbeloa López, T.; López Arbeloa, I. Structural and spectroscopic characteristics of Pyrromethene 567 laser dye. A theoretical approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 4247.
- (131) Chaudhuri, T.; Mula, S.; Chattopadhyay, S.; Banerjee, M. Photophysical properties of the 8-phenyl analogue of PM567: A theoretical rationalization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *75*, 739–744.
- (132) Lai, R. Y.; Bard, A. J. Electrogenenerated Chemiluminescence 71. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenenerated Chemiluminescent Properties of Selected DipyrrometheneâBF 2 Dyes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 5036–5042.
- (133) Nepomnyashchii, A. B.; Cho, S.; Rossky, P. J.; Bard, A. J. Dependence of Electrochemical and Electrogenenerated Chemiluminescence Properties on the Structure of BODIPY Dyes. Unusually Large Separation between Sequential Electron Transfers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17550–17559.
- (134) Richards, V. J.; Gower, A. L.; Smith, Jasper E H B; Davies, E. S.; Lahaye, D.; Slater née Phillips, Anna G; Lewis, W.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Kays, D. L. Synthesis and characterisation of BODIPY radical anions. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 1751–1753.
- (135) Nepomnyashchii, A. B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Krüger, R.; Bard, A. J. Electrochemistry and Electrogenenerated Chemiluminescence of n -Pentyl and Phenyl BODIPY Species: Formation of Aggregates from the Radical Ion Annihilation Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14453–14460.
- (136) Alamiry, Mohammed A. H.; Benniston, A. C.; Hagon, J.; Winstanley, Thomas P. L.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V. The fluorine effect: photophysical properties of borondipyrromethene (bodipy) dyes appended at the meso position with fluorinated aryl groups. *RSC Advances* **2012**, *2*, 4944.
- (137) Chen, Y.; Wan, L.; Zhang, D.; Bian, Y.; Jiang, J. Modulation of the spectroscopic property of Bodipy derivates through tuning the molecular configuration. *Photochemical & photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2011**, *10*, 1030–1038.
- (138) Cui, A.; Peng, X.; Fan, J.; Chen, X.; Wu, Y.; Guo, B. Synthesis, spectral properties and photostability of novel boron–dipyrromethene dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *186*, 85–92.

- (139) Ziessel, R.; Bonardi, L.; Retailleau, P.; Ulrich, G. Isocyanate-, isothiocyanate-, urea-, and thiourea-substituted boron dipyrromethene dyes as fluorescent probes. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 3093–3102.
- (140) Ulrich, G.; Goze, C.; Goeb, S.; Retailleau, P.; Ziessel, R. New fluorescent aryl- or ethynylaryl-boron-substituted indacenes as promising dyes. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 982.
- (141) Bai, D.; Benniston, A. C.; Clift, S.; Baisch, U.; Steyn, J.; Everitt, N.; Andras, P. Low molecular weight Neutral Boron Dipyrromethene (Bodipy) dyads for fluorescence-based neural imaging. *Journal of Molecular Structure* **2014**, 1065–1066, 10–15.
- (142) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergström, F.; Johansson, L. B.-Å. 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical, and Structural Properties: The Journal of Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813–7819.
- (143) Poirel, A.; de Nicola, A.; Ziessel, R. Oligothieryl-BODIPYs: red and near-infrared emitters. *Organic letters* **2012**, *14*, 5696–5699.
- (144) Dick, J. E.; Poirel, A.; Ziessel, R.; Bard, A. J. Electrochemistry, Electrogenerated Chemiluminescence, and Electropolymerization of Oligothieryl-BODIPY Derivatives. *Electrochimica Acta* **2015**, *178*, 234–239.
- (145) Nepomnyashchii, A. B.; Bröring, M.; Ahrens, J.; Bard, A. J. Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Electrogenerated Chemiluminescence Studies. Multiple Sequential Electron Transfers in BODIPY Monomers, Dimers, Trimers, and Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 8633–8645.
- (146) Nepomnyashchii, A. B.; Pistner, A. J.; Bard, A. J.; Rosenthal, J. Synthesis, Photophysics, Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of PEG-Modified BODIPY Dyes in Organic and Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5599–5609.
- (147) Wu, X.; Xu, H.; Xu, P.; Shen, Y.; Lu, L.; Shi, J.; Fu, J.; Zhao, H. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2014**, *263*, 104–109.
- (148) Suk, J.; Omer, K. M.; Bura, T.; Ziessel, R.; Bard, A. J. Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of Some BODIPY Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 15361–15368.
- (149) Krumova, K.; Cosa, G. Bodipy dyes with tunable redox potentials and functional groups for further tethering: preparation, electrochemical, and spectroscopic characterization. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17560–17569.
- (150) Li, Z.; Chen, Y.; Lv, X.; Fu, W.-F. A tetraphenylethene-decorated BODIPY monomer/dimer with intense fluorescence in various matrices. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 3755.
- (151) Ziessel, R.; Retailleau, P.; Elliott, K. J.; Harriman, A. Boron dipyrin dyes exhibiting push-pull-pull electronic signatures. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 10369–10374.
- (152) Madhu, S.; Rao, M. R.; Shaikh, M. S.; Ravikanth, M. 3,5-Diformylboron dipyrromethenes as fluorescent pH sensors. *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 4392–4400.

- (153) Qin, W.; Rohand, T.; Dehaen, W.; Clifford, J. N.; Driesen, K.; Beljonne, D.; van Averbeke, B.; Van der Auweraer, Mark; Boens, N. Boron dipyrromethene analogs with phenyl, styryl, and ethynylphenyl substituents: synthesis, photophysics, electrochemistry, and quantum-chemical calculations. *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 8588–8597.
- (154) Goze, C.; Ulrich, G.; Mallon, L. J.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Ziessel, R. Synthesis and photophysical properties of borondipyrromethene dyes bearing aryl substituents at the boron center. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10231–10239.
- (155) Reinmuth, W. H. Three-Dimensional Representation of Voltammetric Processes. *Analytical Chemistry* **1960**, *32*, 1509–1512.
- (156) Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* **1965**, *37*, 1351–1355.
- (157) Treimer, S.; Tanga, A.; Johnson, D. C. A Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 165–171.
- (158) Pine Research Instrumentation, Hrsg. Hydrodynamic Voltammetry Theory: www.voltammetry.net, abgerufen am 17.10.2016., 2012.
- (159) Kear, G.; Walsh, F. C. The characteristics of a true Tafel slope. *Corrosion and Materials* **2005**, *30*, 51–55.
- (160) Metrohm Autolab B.V., Hrsg. Study of the Mass Transport Characteristics of $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ Oxidation and Reduction Reaction Using AUTOLAB RDE: Autolab Application Note EC01., 2011.
- (161) Matsuda, H.; Ayabe, Y. Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1955**, *59*, 494–503.
- (162) Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Montiel, V.; Aldaz, A. Errors in the use of the Koutecky-Levich plots. *Electrochemistry Communications* **2012**, *15*, 42–45.
- (163) Papouchado, L.; Bacon, J.; Adams, R. N. Potential step cyclic voltammetry for the study of electrode reaction mechanisms. *J. Electroanal. Chem. (Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry)* **1970**, *24*, A1–A5.
- (164) Singh, A.; Chowdhury, D. R.; Paul, A. A kinetic study of ferrocenium cation decomposition utilizing an integrated electrochemical methodology composed of cyclic voltammetry and amperometry. *The Analyst* **2014**, *139*, 5747–5754.
- (165) Wang, Y.; Rogers, E. I.; Compton, R. G. The measurement of the diffusion coefficients of ferrocene and ferrocenium and their temperature dependence in acetonitrile using double potential step microdisk electrode chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *648*, 15–19.
- (166) Hathaway, B. J.; Holah, D. G.; Underhill, A. E. 468. The preparation and properties of some bivalent transition-metal tetrafluoroborate-methyl cyanide complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1962**, 2444.
- (167) Harting, N. Organische Moleküle für Redox-Flow-Batterien., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2014.

- (168) Mewes, K. Redoxaktive Moleküle für die Anwendung in neuartigen elektrochemischen Energiespeichern., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2011.
- (169) Bösebeck, K. N. V. Entwicklung metallfreier Redoxbatterien., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2012.
- (170) Piescheck, M. Bestimmung von Kenngrößen der BODIPY-Reduktion und BODIPY-Oxidation: Protokoll zum Forschungspraktikum., 2013.
- (171) Kollmannsberger, M.; Gareis, T.; Heintl, S.; Daub, J.; Breu, J. Elektrochemisch induzierte Lumineszenz und protonengesteuerte Fluoreszenzlöschung mit funktionalisierten Difluorboradiaza-s-indacen. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1391–1393.
- (172) Wang, G.; Chen, J.; Wang, X.; Tian, J.; Kang, H.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Liu, X.; Wang, R. Influence of several additives on stability and electrochemical behavior of V(V) electrolyte for vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *709*, 31–38.
- (173) Tsushima, M.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. Use of Hydrodynamic Chronocoulometry for Simultaneous Determination of Diffusion Coefficients and Concentrations of Dioxygen in Various Media. *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 4551–4556.
- (174) Alper, G. A. Viskosität binärer chloroform- und acetonitrilhaltigen Nichtelektrolyt-Lösungen. *Viniti* **1986**, 1–7.
- (175) DDBST GmbH Kinematic viscosity of acetonitrile, www.ddbst.com/en/EED/PCP/VSK_C3.php, abgerufen am 31.10.2016.
- (176) Rohr, C. Nebenprodukte der anodischen BODIPY-Elektrolyse: Protokoll zum Forschungspraktikum., 2014.
- (177) Guliyev, R.; Ozturk, S.; Sahin, E.; Akkaya, E. U. Expanded bodipy dyes: anion sensing using a bodipy analog with an additional difluoroboron bridge. *Organic letters* **2012**, *14*, 1528–1531.
- (178) Schaefer, F. C. in *The chemistry of the cyano group*, Zvi Rappoport, Hrsg.; PATAI'S Chemistry of Functional Groups; John Wiley & Sons, Ltd: London, 1970.
- (179) Koch, V. R.; Miller, L. L.; Clark, D. B.; Fleischmann, M.; Joslin, T.; Pletcher, D. Anodic fluorination from fluoroborate electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *43*, 318–320.
- (180) Foley, J. K.; Korzeniewski, C.; Pons, S. Anodic and cathodic reactions in acetonitrile/tetramethylammonium tetrafluoroborate: An electrochemical and infrared spectroelectrochemical study. *Canadian Journal of Chemistry* **1988**, *66*, 201–206.
- (181) Böser, R. Synthese eines asymmetrischen BODIPY zur Verwendung in einer Redox-Flow-Batterie: Protokoll zum Forschungspraktikum., 2015.
- (182) Harting, N. Entwicklung einer organischen Flussbatterie für den Lehrbetrieb: Protokoll zum Forschungspraktikum., 2014.
- (183) Heiland, N.; Piescheck, M.; Schröder, U. An anionic non-aqueous single substance redox flow battery based on triiodide. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 9254–9264.
- (184) Lehmann, M. W.; Evans, D. H. Anomalous behavior in the two-step reduction of quinones in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *500*, 12–20.

- (185) Shamsipur, M.; Sirouejinejad, A.; Hemmateenejad, B.; Abbaspour, A.; Sharghi, H.; Alizadeh, K.; Arshadi, S. Cyclic voltammetric, computational, and quantitative structure–electrochemistry relationship studies of the reduction of several 9,10-anthraquinone derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *600*, 345–358.
- (186) Ajloo, D.; Yoonesi, B.; Soleymanpour, A. Solvent effect on the reduction potential of anthraquinones derivatives. The experimental and computational studies. *Int. J. Electrochem. Sci* **2010**, *5*, 459–477.
- (187) Yao, T.; Musha, S.; Munemori, M. Anodic voltammetry and ESR studies of p-phenylenediamine and some of its derivatives in acetonitrile. *Chemistry Letters* **1974**, *3*, 939–944.
- (188) Hu, K.; Evans, D. H. Electron-transfer reactions accompanied by substantial structural changes: Oxidation of 9,10-bis(dimethylamino)anthracene and 3,6-bis(dimethylamino)durene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *423*, 29–35.
- (189) Leventis, N.; Gao, X. In the presence of very fast comproportionation, sampled current voltammetry and rotating disk electrode voltammetry yield equal two versus one-electron limiting current ratios. Reconciliation through analysis of concentration profiles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *500*, 78–94.
- (190) Chaka, G.; Bakac, A. Two-electron oxidation of N,N,N',N'-tetramethylphenylenediamine with a chromium(V) salen complex. *Dalton transactions* **2009**, 318–321.
- (191) Nelson, R. F.; Leedy, D. W.; Seo, E. T.; Adams, R. N. Anodic oxidation of 5, 10-dihydro-5, 10-dimethylphenazine. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **1966**, *224*, 184–196.
- (192) Ziemys, A.; Kulys, J. An experimental and theoretical study of Coprinus cinereus peroxidase-catalyzed biodegradation of isoelectronic to dioxin recalcitrants. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2007**, *44*, 20–26.
- (193) Herr, T. Neuartige Elektrolyte für Redox-Flow-Zellen., Masterarbeit, Braunschweig: Technische Universität Braunschweig, 2010.
- (194) Jonsson, M.; Houmam, A.; Jocys, G.; Wayner, D. D. M. Solvent effects on redox properties of radical ions 1. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, 425–430.
- (195) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2367–2371.
- (196) Popov, A. I.; Geske, D. H. Studies on the Chemistry of Halogen and of Polyhalides. XIII. Voltammetry of Iodine Species in Acetonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1340–1352.
- (197) Guidelli, R.; Piccardi, G. The dissociation constant of I₃⁻ in the voltammetric behaviour of the iodine–iodide couple. *Electrochimica Acta* **1967**, *12*, 1085–1095.
- (198) Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. Electrode Reaction and Mass-Transport Mechanisms Associated with the Iodide/Triiodide Couple in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 22439–22449.
- (199) Iwamoto, R. T. Solvent Effects on the Electro-oxidation of Iodide Ion. *Analytical Chemistry* **1959**, *31*, 955.

- (200) Macagno, V. A.; Giordano, M. C.; Arvía, A. J. Kinetics and mechanisms of electrochemical reactions on platinum with solutions of iodine-sodium iodide in acetonitrile. *Electrochimica Acta* **1969**, *14*, 335–357.
- (201) Dané, L. M.; Janssen, L.; Hoogland, J. G. The iodine/iodide redox couple at a platinum electrode. *Electrochimica Acta* **1968**, *13*, 507–518.
- (202) Rogers, E. I.; Streeter, I.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Electrode Kinetics and Mechanism of Iodine Reduction in the Room-Temperature Ionic Liquid [C₄mim][NTf₂]. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10976–10981.
- (203) Bentley, C. L.; Bond, A. M.; Hollenkamp, A. F.; Mahon, P. J.; Zhang, J. Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 22392–22403.
- (204) Datta, J.; Bhattacharya, A.; Kundu, K. K. Relative standard electrode potentials of I₃[−]/I[−], I₂/I₃[−], and I₂/I[−] redox couples and the related formation constants of I₃[−] in some pure and mixed dipolar aprotic solvents. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, *61*, 1735–1742.
- (205) Milshstein, J. D.; Barton, J. L.; Darling, R. M.; Brushett, F. R. 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl as a model organic redox active compound for nonaqueous flow batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *327*, 151–159.
- (206) Rudolph, S.; Schröder, U.; Bayanov, I. M.; Blenke, K.; Hage, D. High resolution state of charge monitoring of vanadium electrolytes with IR optical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *694*, 17–22.
- (207) Chou, Y.-S.; Hsu, N.-Y.; Jeng, K.-T.; Chen, K.-H.; Yen, S.-C. A novel ultrasonic velocity sensing approach to monitoring state of charge of vanadium redox flow battery. *Applied Energy* **2016**, *182*, 253–259.
- (208) Huang, J. u. a. The lightest organic radical cation for charge storage in redox flow batteries. *Scientific reports* **2016**, *6*, 32102.
- (209) Herr, T.; Fischer, P.; Tübke, J.; Pinkwart, K.; Elsner, P. Increasing the energy density of the non-aqueous vanadium redox flow battery with the acetonitrile-1,3-dioxolane–dimethyl sulfoxide solvent mixture. *Journal of Power Sources* **2014**, *265*, 317–324.
- (210) Shinkle, A. A. Non-Aqueous Single-Metal Redox Flow Batteries., PhD, University of Michigan, 2013.
- (211) Ue, M. Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, 2989.
- (212) Harting, N. Membrancharakterisierung einer nicht-wässrigen Flussbatterie: Protokoll zum Forschungspraktikum., 2013.
- (213) Shinkle, A. A.; Sleightholme, A. E.; Griffith, L. D.; Thompson, L. T.; Monroe, C. W. Degradation mechanisms in the non-aqueous vanadium acetylacetonate redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2012**, *206*, 490–496.

- (214) Brushett, F. R.; Vaughey, J. T.; Jansen, A. N. An All-Organic Non-aqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, 1390–1396.
- (215) Kim, D.-H.; Seo, S.-J.; Lee, M.-J.; Park, J.-S.; Moon, S.-H.; Kang, Y. S.; Choi, Y.-W.; Kang, M.-S. Pore-filled anion-exchange membranes for non-aqueous redox flow batteries with dual-metal-complex redox shuttles. *Journal of Membrane Science* **2014**, 454, 44–50.
- (216) Maurya, S.; Shin, S.-H.; Sung, K.-W.; Moon, S.-H. Anion exchange membrane prepared from simultaneous polymerization and quaternization of 4-vinyl pyridine for non-aqueous vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources* **2014**, 255, 325–334.
- (217) Shin, S.-H.; Kim, Y.; Yun, S.-H.; Maurya, S.; Moon, S.-H. Influence of membrane structure on the operating current densities of non-aqueous redox flow batteries: Organic–inorganic composite membranes based on a semi-interpenetrating polymer network. *Journal of Power Sources* **2015**, 296, 245–254.
- (218) Small, L. J.; Pratt, H. D.; Fujimoto, C. H.; Anderson, T. M. Diels Alder Polyphenylene Anion Exchange Membrane for Nonaqueous Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 163, A5106–A5111.
- (219) Bang, H. S.; Kim, D.; Hwang, S. S.; Won, J. Surface-modified porous membranes with electrospun Nafion/PVA fibres for non-aqueous redox flow battery. *Journal of Membrane Science* **2016**, 514, 186–194.
- (220) Ferrigno, R.; Stroock, A. D.; Clark, T. D.; Mayer, M.; Whitesides, G. M. Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 12930–12931.
- (221) Sukkar, T.; Skyllas-Kazacos, M. Membrane stability studies for vanadium redox cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**, 34, 137–145.
- (222) Luo, X.; Lu, Z.; Xi, J.; Wu, Z.; Zhu, W.; Chen, L.; Qiu, X. Influences of Permeation of Vanadium Ions through PVDF-g-PSSA Membranes on Performances of Vanadium Redox Flow Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 20310–20314.
- (223) Page, K. A.; Cable, K. M.; Moore, R. B. Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers. *Macromolecules* **2005**, 38, 6472–6484.
- (224) Escalante-Garcia, I. L.; Wainright, J.; Thompson, L. T.; Savinell, R. F. Performance of a Non-Aqueous Vanadium Acetylacetonate Prototype Redox Flow Battery: Examination of Separators and Capacity Decay. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, 162, A363–A372.
- (225) Nagarale, R.; Gohil, G.; Shahi, V. K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 119, 97–130.
- (226) Moore, R. B.; Cable, K. M.; Croley, T. L. Barriers to flow in semicrystalline ionomers. A procedure for preparing melt-processed perfluorosulfonate ionomer films and membranes. *Journal of Membrane Science* **1992**, 75, 7–14.
- (227) Park, J. K.; Spano, J.; Moore, R. B.; Wi, S. Counterion motions and thermal ordering effects in perfluorosulfonate ionomers probed by solid-state NMR. *Polymer* **2009**, 50, 5720–5727.

- (228) Hudak, N. S.; Small, L. J.; Pratt, H. D.; Anderson, T. M. Through-Plane Conductivities of Membranes for Nonaqueous Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A2188–A2194.
- (229) Chieng, S. C.; Kazacos, M.; Skyllas-Kazacos, M. Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science* **1992**, *75*, 81–91.
- (230) Mohammadi, T.; Skyllas-Kazacos, M. Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science* **1995**, *98*, 77–87.
- (231) Skyllas-Kazacos, M.; Chakrabarti, M. H.; Hajimolana, S. A.; Mjalli, F. S.; Saleem, M. Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, R55–R79.
- (232) Parasuraman, A.; Lim, T. M.; Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta* **2013**, *101*, 27–40.
- (233) Wang, W.; Luo, Q.; Li, B.; Wei, X.; Li, L.; Yang, Z. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 970–986.
- (234) Maurya, S.; Shin, S.-H.; Kim, Y.; Moon, S.-H. A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries. *RSC Adv* **2015**, *5*, 37206–37230.
- (235) Chakrabarti, M. H.; Brandon, N. P.; Hajimolana, S. A.; Tariq, F.; Yufit, V.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Low, C.; Aravind, P. V. Application of carbon materials in redox flow batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 150–166.
- (236) Root, D. K.; Pendarvis, R. O.; Smith, W. H. Reductive alkylation of phenazine. Electrochemical preparation of 5, 10-dihydro-5, 10-dimethyl and 5, 10-dihydro-5, 10-diethyl derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, *43*, 778–779.
- (237) Ibl, N. Nomenclature for transport phenomena in electrolytic systems. *Pure and Applied Chemistry* **1981**, *53*, 1827–1840.
- (238) Aoki, K.; Honda, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H. Voltammetry at microcylinder electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *186*, 79–86.
- (239) Stackelberg, M. V.; Pilgram, M.; Toome, V. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten einiger Ionen in wässriger Lösung in Gegenwart von Fremdelektrolyten. I. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1953**, *57*, 342–350.
- (240) Denuault, G.; Mirkin, M. V.; Bard, A. J. Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *308*, 27–38.
- (241) Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L.; Warkocz, J.-S. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 353–358.
- (242) Ikeuchi, H.; Kanakubo, M. Determination of diffusion coefficients of the electrode reaction products by the double potential step chronoamperometry at small disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *493*, 93–99.

- (243) Martin, R. D.; Unwin, P. R. Scanning electrochemical microscopy: Theory and experiment for the positive feedback mode with unequal diffusion coefficients of the redox mediator couple. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 439, 123–136.
- (244) Martin, R. D.; Unwin, P. R. Theory and Experiment for the Substrate Generation/Tip Collection Mode of the Scanning Electrochemical Microscope: Application as an Approach for Measuring the Diffusion Coefficient Ratio of a Redox Couple. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 276–284.
- (245) Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Snook, G. A. Use of the Ferrocene Oxidation Process To Provide Both Reference Electrode Potential Calibration and a Simple Measurement (via Semiintegration) of the Uncompensated Resistance in Cyclic Voltammetric Studies in High-Resistance Organic Solvents. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 3492–3496.
- (246) Hyk, W.; Nowicka, A.; Stojek, Z. Direct Determination of Diffusion Coefficients of Substrate and Product by Chronoamperometric Techniques at Microelectrodes for Any Level of Ionic Support. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, 149–157.
- (247) Tsierkezos, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry* **2007**, 36, 289–302.
- (248) Amatore, C.; Szunerits, S.; Thouin, L.; Warkocz, J.-S. The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 500, 62–70.
- (249) Bieniasz, L. K. A highly accurate, inexpensive procedure for computing theoretical chronoamperometric current at cylindrical wire electrodes. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 6982–6988.
- (250) Shoup, D.; Szabo, A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, 140, 237–245.
- (251) Szabo, A.; Cope, D. K.; Tallman, D. E.; Kovach, P. M.; Wightman, R. Chronoamperometric current at hemicylinder and band microelectrodes: Theory and experiment. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, 217, 417–423.
- (252) Trasatti, S.; Petrii, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, 63, 711–734.
- (253) Darling, R.; Gallagher, K.; Xie, W.; Su, L.; Brushett, F. Transport Property Requirements for Flow Battery Separators. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 163, A5029–A5040.
- (254) Arbabzadeh, M.; Johnson, J. X.; Keoleian, G. A.; Rasmussen, P. G.; Thompson, L. T. Twelve Principles for Green Energy Storage in Grid Applications. *Environmental science & technology* **2016**, 50, 1046–1055.
- (255) Pyzer-Knapp, E. O.; Suh, C.; Gómez-Bombarelli, R.; Aguilera-Iparraguirre, J.; Aspuru-Guzik, A. What Is High-Throughput Virtual Screening? A Perspective from Organic Materials Discovery. *Annual Review of Materials Research* **2015**, 45, 195–216.

- (256) Moon, Y.; Han, Y.-K. Computational screening of organic molecules as redox active species in redox flow batteries. *Special Section on Nanostructure Physics and Materials Science at Center for Integrated Nanostructure Physics, Institute for Basic Science at Sungkyunkwan University* **2016**, *16*, 939–943.
- (257) Prochaska, M.; Jin, J.; Rochefort, D.; Zhuang, L.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D.; van Dover, R. B. High throughput screening of electrocatalysts for fuel cell applications. *Review of Scientific Instruments* **2006**, *77*, 054104.
- (258) Cabrera, P. J.; Yang, X.; Suttill, J. A.; Brooner, R. E. M.; Thompson, L. T.; Sanford, M. S. Evaluation of Tris-Bipyridine Chromium Complexes for Flow Battery Applications: Impact of Bipyridine Ligand Structure on Solubility and Electrochemistry. *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 10214–10223.